

# Справочник

А.Н.МАРИНИЧЕВ  
М.Л.ТУРБОВИЧ  
И.Г.ЗЕНКЕВИЧ

физико-  
химические  
расчеты  
на микро-ЭВМ



ЛЕНИНГРАД „ХИМИЯ”  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1990

ББК 541  
М263  
УДК 541.04 : 681.3(035)

Рецензент: д-р физ.-мат. наук Ю. И. Бабенко

**Мариничев А. Н. и др.**

М263 Физико-химические расчеты на микро-ЭВМ: Справ.  
изд./А. Н. Мариничев, М. Л. Турбович, И. Г. Зенкевич —  
Л.: Химия, 1990. — 256 с.: ил.

ISBN 5—7245—0223—2

Книга содержит решения различных физико-химических проблем (пересчет концентраций, расчет фазовых и химических равновесий, установление формул химических веществ по их молекулярным массам, определение хроматографических характеристик, обработка спектральных данных и некоторые другие), представленные в виде программ. Приводятся краткие характеристики наиболее распространенных микрокалькуляторов, рассматриваются математические задачи, возникающие при обработке результатов эксперимента.

Для научных и инженерно-технических работников, занимающихся изучением свойств веществ и различных технологических проблем. Может быть использована как пособие при проведении семинарских занятий со студентами вузов.

М  $\frac{1708000000-087}{050(01)-90}$  87—90

ББК 541

ISBN 5—7245—0223—2

© А. Н. Мариничев, М. Л. Тур-  
бович, И. Г. Зенкевич 1990

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большое число книг, статей и учебных пособий, например [1—7], посвященных проведению физико-химических вычислений, в существующей литературе имеется определенный пробел по использованию программируемых микрокалькуляторов ПМК — отечественных и зарубежных — для выполнения различных физико-химических расчетов, связанных с многократным применением соответствующих часто довольно громоздких формул, подбором параметров, статистической обработкой результатов наблюдений и т. п. Статьи и книги [8—11], содержащие программы для ПМК, обычно касаются изложения общематематических вопросов или достаточно несложных химических задач и не отражают возможностей и практики использования ПМК и микро-ЭВМ при решении физико-химических проблем.

Предлагаемая читателю-химику книга нацелена в основном на изложение некоторых достаточно распространенных расчетных задач из физико-химической практики с применением ПМК или микро-ЭВМ. Книга состоит из двух частей. В первую часть включены программы для проведения вычислений из следующих областей физической химии: фазовые и химические равновесия, кинетика химических реакций, газовая хроматография, обработка масс-спектров. Каждая приводимая программа для ПМК «Электроника БЗ-34» или «TI Programmable 59» содержит преамбулу с изложением постановки задачи, алгоритма ее решения и основных формул, собственно программу и обязательно контрольный пример\*, в большинстве случаев из химической

---

\* Приводимые в качестве иллюстрации работы программ контрольные примеры в основном заимствованы из оригинальных статей и монографий. Поэтому в ряде случаев значения таких величин, как универсальная газовая постоянная  $R$ , теплоты фазовых превращений и т. п. приведены в системе единиц, отличной от общепринятой системы СИ. Всюду, где это необходимо, либо указан коэффициент пересчета (например,  $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$ ), либо для упоминаемой величины приведены значения в нескольких системах единиц (например,  $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 8,3143 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ . См. также разд. 6.2.

практики. Программы записаны в трехстолбцовой форме с указанием адресов (А), выполняемых (посредством нажатия соответствующих клавиш ПМК) команд (Ком) и кодов (К) этих команд, высвечивающихся на экране ПМК при загрузке и редактировании программы. В инструкциях к программам величины, численные значения которых высвечиваются на экране ПМК после выполнения команды С/П, набраны жирным шрифтом, при этом в двойных круглых скобках может рядом находиться ИПН, означающее, что именно из регистра памяти N нажатием клавиш ИПН может быть вызвано на экран это численное значение.

Вторая часть книги по своему замыслу резко отличается от первой. Появление его вызвано желанием авторов дать читателю для проведения физико-химических расчетов более мощный инструмент. Использование микро-ЭВМ позволяет значительно расширить круг решаемых задач и в ряде случаев распространить решение задач первого раздела на системы с большим числом компонентов, что уже оказывается невозможным при применении ПМК.

Авторы намеренно не приводят программ на языках микро-ЭВМ, соответствующих предлагаемым программам для ПМК. Используя описанные алгоритмы, читатель без труда может составить нужные ему программы, способные на микро-ЭВМ обрабатывать значительно большие массивы данных со значительно большей скоростью, ориентируясь на конкретный вариант задачи. Помимо ознакомления с алгоритмами, приведенными в первой части, читателю необходимо для этого овладеть и языком программирования микро-ЭВМ. Обычно для таких задач используют один из диалоговых языков — Бейсик или Фокал.

Язык Бейсик широко распространен и описан, например, в работе [12]. Язык Фокал применяется на мини- и микро-ЭВМ ДВК, «Электроника-60», СМ-3, СМ-4, БК 0010 и т. д., в различных во многом сходных версиях Фокал-71, Фокал-С, Фокал БК 0010. Он обладает рядом достоинств, в том числе компактностью программ, однако Фокал значительно менее распространен, чем Бейсик. Поэтому и литературы, посвященной Фокалу, чрезвычайно мало. Учитывая, что пользователи микро-ЭВМ ДВК и «Электроника-60» работают рядом с профессиональными программистами, способными оказать квалифицированную помощь, и могут использовать руководства по языку [13, 14], авторы сочли необходимым сделать упор на описание версии Фокал БК 0010 для массовой отечественной микро-ЭВМ, в основном находящейся в личном пользовании. Описанию особенностей программирования для этой ЭВМ посвящена первая глава второй части. Следующие две главы имеют цель познакомить читателя с некоторыми статистическими методами обработки на-

блюдений и методами вычислительной математики. Авторы не претендуют на оригинальность идей. Более подробно с ними можно познакомиться по работам [15—21], откуда и заимствовано большинство описанных методов. В частности, все формулы, связанные с точностью вычислительных методов, приведенных в главе 3 второй части, основываются на [20]. Авторам хотелось лишь дать читателю готовый набор «инструментов» в виде краткого описания идеи, заложенной в тот или иной метод, и соответствующих готовых программ на двух языках.

В целом, говоря об использовании микро-ЭВМ для физико-химических расчетов, авторы надеются, что алгоритмы первой части и «инструменты» второй позволят читателям в значительной мере упростить процесс внедрения компьютеров в химическую практику.

# Обработка данных физико-химических методов исследования на ПМК

**Основные характеристики программируемых микрокалькуляторов (ПМК) «Электроника БЗ\*34», «Электроника МК-56», «Электроника МК-54» («Электроника МК-61»).** Диапазон значений обрабатываемых и представляемых чисел —  $1 \cdot 10^{-99} \div 9,9999999 \cdot 10^{99}$ . Максимальная длина программы — 98 (105) шагов. Максимальное количество чисел, которые могут одновременно храниться в регистрах памяти — 14 (15). Кроме регистров памяти 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, A, B, C, D (E) имеется четыре стековых регистра X, Y, Z, T и примыкающий к ним регистр предыдущего результата X1, предназначенные для фиксирования исходных данных и промежуточных результатов вычислений. Перемещение чисел в стековых регистрах достаточно хорошо объяснено [9—11] и здесь не будет рассматриваться.

Засылка числа в регистр памяти N и вызов его из этого регистра на экран осуществляется командами ПН и ИПН соответственно (в ПМК «Электроника МК-54», «Электроника МК-56», «Электроника МК-52» и «Электроника МК-61» это осуществляется нажатием клавиш X → ПН и П → ХN).

Положение оператора в программе фиксируется определенным номером шага, который называют **адресом**. Каждая операция (набор числа, выполнение математического действия, вычисление функции, запись содержимого экрана в регистрах памяти или стека, считывание чисел и т. п.) характе-

Таблица кодов (αβ)

Первый символ α	Второй						
	0	1	2	3	4	5	6
0	0	1	2	3	4	5	6
1	+	—	×	÷	ХУ	F10 <sup>x</sup>	Fe <sup>x</sup>
2	Fπ	F√	Fx <sup>2</sup>	F1/x	Fx <sup>y</sup>	F,	K+
3	K3	K4	K5	K6	K7	K8	K9
4	Π0	Π1	Π2	Π3	Π4	Π5	Π6
5	C/Π	БΠ	В/0	ΠΠ	КНОΠ	K1	K2
6	ИΠ0	ИΠ1	ИΠ2	ИΠ3	ИΠ4	ИΠ5	ИΠ6
7	Kx ≠ 00	Kx ≠ 01	Kx ≠ 02	Kx ≠ 03	Kx ≠ 04	Kx ≠ 05	Kx ≠ 06
8	КБΠ0	КБΠ1	КБΠ2	КБΠ3	КБΠ4	КБΠ5	КБΠ6
9	Kx ≥ 00	Kx ≥ 01	Kx ≥ 02	Kx ≥ 03	Kx ≥ 04	Kx ≥ 05	Kx ≥ 06
—	КΠΠ0	КΠΠ1	КΠΠ2	КΠΠ3	КΠΠ4	КΠΠ5	КΠΠ6
L	КΠ0	КΠ1	КΠ2	КΠ3	КΠ4	КΠ5	КΠ6
C	Kx < 00	Kx < 01	Kx < 02	Kx < 03	Kx < 04	Kx < 05	Kx < 06
G	КИΠ0	КИΠ1	КИΠ2	КИΠ3	КИΠ4	КИΠ5	КИΠ6
E	Kx = 00	Kx = 01	Kx = 02	Kx = 03	Kx = 04	Kx = 05	Kx = 06

ризуется своим двузначным числом — кодом. Исключением является вызов числа из регистра X1, осуществляющийся нажатием клавиш FВх, кодом этой операции является однозначное число 0. Таблица кодов представлена ниже.

**Краткая характеристика возможностей МПК «TI Programmable 58/59».** Диапазон значений обрабатываемых и представленных чисел от  $\pm 1 \cdot 10^{-99}$  до  $9,9999999 \cdot 10^{99}$ . Максимальная длина программы — 960 шагов. Число регистров памяти — 100, однако каждые 10 регистров памяти используются для 80 шагов программы, так что при максимальной длине программы не остается ни одного свободного регистра памяти.

Имеются клавиши, позволяющие выполнять простейшие статистические расчеты (вычисление среднего и дисперсии). При наличии сменного модуля с библиотекой программ пользователя (ML-1) можно рассчитывать коэффициент парной корреляции, параметры уравнения линейной регрессии. Кроме того, ML-1 позволяет проводить вычисления с матрицами (до размера  $9 \times 9$ ), находить решения системы линейных уравнений (не более 8), проводить вычисление с заданной точностью корней нелинейного уравнения, выполнять численное интегрирование, генерировать случайные числа с разным характером распределения (нормальным или равномерным) и т. д.

Кроме операторов прямого и косвенного, условного и безусловного переходов, ввода подпрограмм, организации циклов имеются операторы ввода меток. В качестве меток могут быть использованы 27 из 45 клавиш, имеющих код; наиболее удобны 10 меток, вводимых клавишами А, В, С, Д, Е, А', В', С', Д', Е'.

СИМВОЛ  $\beta$

7	8	9	—	L	C	Г	Е
7 F1g K— K, П7 Fх ≠ 0 ИП7 Kх ≠ 07 КБП7 Kх ≥ 07 КПП7 КП7 Kх < 07 КИП7 Kх = 07	8 F1n Kх K/—/ П8 FL2 ИП8 Kх ≠ 08 КБП8 Kх ≥ 08 КПП8 КП8 Kх < 08 КИП8 Kх = 08	9 Farcsin K÷ КВП П9 Fх ≥ 0 ИП9 Kх ≠ 09 КБП9 Kх ≥ 09 КПП9 КП9 Kх < 09 КИП9 Kх = 09	, Farccos KXY КСХ K↑ ПА FL3 ИПА Kх ≠ 0А КБПА Kх ≥ 0А КППА КПА Kх < 0А КИПА Kх = 0А	/—/ Farctg K↑ ПВ FL1 ИПВ Kх ≠ 0В КБПВ Kх ≥ 0В КППВ КПВ Kх < 0В КИПВ Kх = 0В	ВП Fsin ПС Fх < 0 ИПС Kх ≠ 0С КБПС Kх ≥ 0С КППС КПС Kх < 0С КИПС Kх = 0С	СХ Fcos ПД FL0 ИПД Kх ≠ 0Д КБПД Kх ≥ 0Д КППД КПД Kх < 0Д КИПД Kх = 0Д	↑ Ftg Fх = 0 ИП↑ Kх ≠ 0↑ КБП↑ Kх ≥ 0↑ КПП↑ КП↑ Kх < 0↑ КИП↑ Kх = 0↑

В ПМК встроен специальный миниатюрный магнитофон, позволяющий проводить запись (а потом и считывание) программ или массива данных на специальные магнитные карты (длиной 7,62 см). Это значительно упрощает пользование ПМК при работе с достаточно длинными и сложными программами. Подключение TI-58C или TI-59 к специальному миниатюрному принтеру PC-100A позволяет осуществлять вывод информации на печать. Специальные приемы дают возможность вывести на печать не только цифры, но и буквенные тексты и даже графики. Некоторые простейшие примеры представлены в справочнике [9].

Таблица кодов для ПМК «TI Programmable 58/59» приведена ниже.

Таблица кодов  $\alpha\beta$  ПМК «TI Programmable 58/59»

Пер- вый сим- вол $\alpha$	Второй символ $\beta$									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	<u>E'</u>	A	B	C	D	E	<u>A'</u>	<u>B'</u>	<u>C'</u>	<u>D'</u>
2	<u>CLR</u>		INV	In $x$	CE	CLR		<u>INV</u>	<u>log</u>	<u>CP</u>
3	<u>tan</u>		$x \geq t$	$x^2$	$\sqrt{x}$	$1/x$	<u>Pgm</u>	<u>P→R</u>	<u>sin</u>	<u>cos</u>
4	<u>Ind</u>		STO	RCL	SUM	$y^x$		<u>CMs</u>	<u>Exc</u>	<u>Prd</u>
5	<u> x </u>		EE			÷		<u>Eng</u>	<u>Fix</u>	<u>Int</u>
6	<u>Deg</u>	GTO	<u>Pgm Ind</u>	<u>Exc Ind</u>	<u>Prd Ind</u>	×	<u>Pause</u>	$x = t$	<u>Nop</u>	<u>Op</u>
7	<u>Rad</u>	SBR	<u>STO Ind</u>	<u>RCL Ind</u>	<u>SUM Ind</u>	—	<u>Lbl</u>	$x \geq t$	$\Sigma+$	$\bar{x}$
8	<u>Grad</u>	RST		<u>GTO Ind</u>	<u>Op Ind</u>	+	<u>STF</u>	<u>IFF</u>	<u>D.MS</u>	$\pi$
9	<u>List</u>	R/S	INV SBR	.	$+/-$	=	<u>Write</u>	<u>Dsz</u>	<u>Adv</u>	<u>Prt</u>

В дальнейшем будем пользоваться сокращениями ISBR, STO1, RCL1, ... вместо соответственно INV SBR, STO Ind, RCL Ind, ... Обозначения STF и IFF — сокращение подписей на клавишах Stflg и Iflг. Подчеркивание снизу означает, что для введения соответствующей команды предварительно нужно нажать префиксную клавишу 2nd, т. е., например, для выполнения команды sin (имеющей код 38) следует сначала нажать клавишу 2nd, затем  $x^2$ , над которой имеется надпись sin. В приведенных ниже программах для ПМК TI названия команд, требующие нажатия префиксной клавиши 2nd, не будут подчеркиваться, когда и так ясно, что без этого не обойтись.

В главе 7 части I даны примеры нескольких программ для ПМК TI-59, позволяющие решать достаточно сложные физико-



химические задачи с большим объемом вычислений. Однако даже небольшие вычислительные программы по сравнению с ПМК БЗ-34 выполняются более чем в пять раз быстрее. Достаточно много математических программ для ПМК Т1 содержится в справочнике В. П. Дьяконова [9].

## 1. ПРОСТЕЙШИЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

В этом разделе приведены чаще всего применяемые на практике или недостаточно подробно охарактеризованные в существующих руководствах методы статистической обработки данных. В их число входит расчет параметров линейной регрессии, операции со статистическими характеристиками выборок экспериментальных данных и вычисление погрешности функций по заданной погрешности аргумента. Более сложные специальные методы статистической обработки на программируемых микрокалькуляторах приведены в справочниках [8, 9] и части II настоящей книги.

### 1.1. РАСЧЕТ СРЕДНИХ ЗНАЧЕНИЙ И СТАНДАРТНЫХ ОТКЛОНЕНИЙ

Вычисление параметров  $\bar{x}$  и  $s_x$  для выборки данных  $\{x_i\}$  представляет собой основной способ их статистической обработки\*.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i, \quad s_x = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - n\bar{x}^2}{n-1}}.$$

Программа 1. Расчет  $\bar{x}$ ,  $s_x$  и коэффициента вариации

А	Ком	К	А	Ком	К	А	Ком	К	А	Ком	К	А	Ком	К
00	ПО	40	09	FB <sub>x</sub>	0	18	ИП4	64	27	Fx <sup>2</sup>	22	36	F√	21
01	Fx <sup>2</sup>	22	10	ИПО	60	19	С/П	50	28	ИП4	64	37	С/П	50
02	П1	41	11	+	10	20	БП	51	29	×	12	38	ИП2	62
03	0	00	12	ПО	40	21	08	08	30	ИП1	61	39	÷	13
04	П4	44	13	ХУ	14	22	ИПО	60	31	—	11	40	2	02
05	КИП4	Г4	14	ИП1	61	23	ИП4	64	32	1	01	41	F10 <sup>x</sup>	15
06	1	01	15	+	10	24	÷	13	33	ИП4	64	42	×	15
07	С/П	50	16	П1	41	25	П2	42	34	—	11	43	С/П	50
08	Fx <sup>2</sup>	22	17	КИП4	Г4	26	С/П	50	35	÷	13			

Примечание. Названия столбцов: А—адрес; Ком—команда; К—код команды. Далее для аналогичных программ, содержащихся в разд. 1–6, названия столбцов будут опущены.

В программе 1 помимо указанных величин предусмотрен расчет коэффициентов вариации  $s_x/\bar{x}$  (%).

\* Для расчета взвешенного среднего может быть использована программа STAT 10 из раздела 2.5 части II.

## Инструкция к прг. 1

Подготовка к работе: В/0

Ввод исходных данных  $\{x_i \text{ С/П } (i)\}$

Вычисления по программе:  $\overrightarrow{\text{ШГ}} \text{ С/П } \bar{x} \text{ С/П } s_x \text{ С/П } s_x/\bar{x}$

Контрольный пример.  $x_1 = 4, x_2 = 5, x_3 = 6$ . Ответ:  $x = 5, s_x = 1, s_x/\bar{x} = 20 \%$ .

## 1.2. ОБЪЕДИНЕНИЕ ДВУХ ВЫБОРОК ДАННЫХ

Помимо задачи сравнения средних значений нескольких серий измерений достаточно часто возникает задача их объединения с вычислением нового среднего значения и его стандартного отклонения для суммарной выборки данных. Программа 2 предназначена для расчета на основании характеристик каждой из

Программа 2. Объединение двух выборок данных

00	1	01	15	×	12	30	—	11	45	$Fx^2$	22	60	—	11
01	С/П	50	*16	ИП5	65	31	×	12	46	ИП6	66	61	÷	13
02	П5	45	17	ИП1	61	32	ИП4	64	47	×	12	62	$F\sqrt{\quad}$	21
03	F,	25	18	×	12	33	$Fx^2$	22	48	+	10	63	П8	48
04	П3	43	19	+	10	34	ИП6	66	49	ИП7	67	64	С/П	50
05	F,	25	20	ИП5	65	35	1	01	50	$Fx^2$	22	65	ИП5	65
06	П1	41	21	ИП6	66	36	—	11	51	ИП5	65	66	ИП6	66
07	2	02	22	+	10	37	×	12	52	ИП6	66	67	+	10
08	С/П	50	23	÷	13	38	+	10	53	+	10	68	С/П	50
09	П6	46	24	П7	47	39	ИП1	61	54	×	12	69	П5	45
10	F,	25	25	С/П	50	40	$Fx^2$	22	55	—	11	70	ИП8	68
11	П4	44	26	ИП3	63	41	ИП5	65	56	ИП5	65	71	П3	43
12	F,	25	27	$Fx^2$	22	42	×	12	57	ИП6	66	72	ИП7	67
13	П2	42	28	ИП5	65	43	+	10	58	+	10	73	П1	41
14	ИП6	66	29	1	01	44	ИП2	62	59	1	01	74	БП	51
												75	07	07

выборок ( $\bar{a}, s_a, n_a$  и  $\bar{b}, s_b, n_b$  — соответственно средние значения, стандартные отклонения и число измерений в каждой из них) параметров  $\bar{ab}, s_{ab}$  и  $n_{ab}$ .

$$\bar{ab} = \frac{\bar{a}n_a + \bar{b}n_b}{n_a + n_b}, \quad s_{ab} = \sqrt{\frac{s_a^2(n_a - 1) + s_b^2(n_b - 1) + n_a\bar{a}^2 + n_b\bar{b}^2 - (n_a + n_b)\bar{ab}^2}{n_a + n_b - 1}}$$

## Инструкция к прг. 2

Подготовка к работе: В/0 С/П 1

Ввод исходных данных:  $\bar{a} \uparrow s_a \uparrow n_a \text{ С/П } 2 \{ \bar{b} \uparrow s_b \uparrow n_b$

Вычисления по программе: С/П  $\bar{ab}$  С/П  $s_{ab}$  С/П  $n_{ab}$  С/П 2}

(последняя команда С/П осуществляет замену параметров выборки  $\{a\}$  на объединенные данные  $\{ab\}$ ).

**Контрольный пример.**  $\bar{a} = 2$ ,  $s_a = 1$ ,  $n_a = 3$ ,  $b = 5$ ,  $s_b = 1$ ,  $n_b = 3$ .  
**Ответ:**  $\bar{ab} = 3,5$ ,  $s_{ab} = 1,8708286$ ,  $n_{ab} = 6$ .

Важным частным случаем охарактеризованной задачи является дополнение некоторых выборок данных единичными измерениями ( $X$ ). Соответствующие вычисления могут быть вы-

**Программа 3.** Дополнение выборок результатам единичных измерений

00	1	01	11	ИПЗ	63	22	$Fx^2$	22	33	$Fx^2$	22	44	С/П	50
01	С/П	50	12	×	12	23	ИПЗ	63	34	+	10	45	ИП9	69
02	ПЗ	43	13	+	10	24	1	01	35	ИП5	65	46	С/П	50
03	F,	25	14	ИПЗ	63	25	—	11	36	$Fx^2$	22	47	ПЗ	43
04	П2	42	15	1	01	26	×	12	37	ИП9	69	48	ИП6	66
05	F,	25	16	+	10	27	ИП1	61	38	×	12	49	П2	42
06	П1	41	17	П9	49	28	$Fx^2$	22	39	—	11	50	ИП5	65
07	2	02	18	÷	13	29	ИПЗ	63	40	ИПЗ	63	51	П1	41
08	С/П	50	19	П5	45	30	×	12	41	÷	13	52	БП	51
09	П4	44	20	С/П	50	31	+	10	42	$F\sqrt{\quad}$	21	53	07	07
10	ИП1	61	21	ИП2	62	32	ИП4	64	43	П6	46			

полнены по программе 2 (при  $n_b = 1$ ), но целесообразнее применять более короткий ее вариант (программа 3).

$$\bar{A} = \frac{\bar{a}n_a + X}{n_a + 1}, \quad s_A = \sqrt{\frac{s_a^2(n_a - 1) + n_a\bar{a}^2 + X^2 - (n_a + 1)\bar{A}^2}{n_a}}.$$

### Инструкция к прг. 3

*Подготовка к работе:* В/0 С/П 1

*Ввод исходных данных:*  $\bar{a} \uparrow s_a \uparrow n_a$  С/П 2 {X

*Вычисления по программе:* С/П  $\bar{A}$  С/П  $s_A$  С/П  $n_A$  С/П 2}

(последняя команда С/П осуществляет замену параметров выборки {a} на объединенные данные {A} = {a} + X).

**Контрольный пример.**  $\bar{a} = 1,5$ ,  $s_a = 0,7071068$ ,  $n_a = 2$ ,  $X = 3$ .

**Ответ:**  $\bar{A} = 2$ ,  $s_A = 1$ ,  $n_A = 3$ .

### 1.3. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЛИНЕЙНОЙ РЕГРЕССИИ

$$y = ax + b$$

Уравнение линейной регрессии вида  $y = ax + b$  часто применяют при описании зависимостей разнородных данных. В приведенном варианте программы вычисляют набор параметров, чаще всего необходимый на практике: коэффициенты  $a$ ,  $b$ , их дисперсии  $s_a$ ,  $s_b$ , коэффициент корреляции  $r$ . Для определения доверительных интервалов величин  $a$  и  $b$  с заданной надежностью необходимо обратиться к таблицам  $t$ -распределения Стьюдента [22, 23]:

$$\Delta a = s_a t(a, N - 2), \quad \Delta b = s_b t(b, N - 2),$$

где  $N$  — число пар экспериментальных данных  $(x, y)$ .

$$a = \frac{\overline{xy} - (\bar{x})(\bar{y})}{(\bar{x}^2) - (\bar{x})^2}, \quad b = \frac{(\bar{x}^2)\bar{y} - \bar{x}(\overline{xy})}{(\bar{x}^2) - (\bar{x})^2},$$

$$s_0^2 = \frac{N}{N-2} \left\{ (\bar{y}^2) - (\bar{y})^2 - \frac{[\overline{xy} - (\bar{x})(\bar{y})]^2}{(\bar{x}^2) - (\bar{x})^2} \right\}, \quad s_a^2 = \frac{s_0^2}{N[(\bar{x}^2) - (\bar{x})^2]},$$

$$s_b^2 = s_a^2 \bar{x}^2, \quad r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{N s_x s_y}.$$

Программа 4. Линейная регрессия  $y = ax + b$

00	П6	46	18	П5	45	36	ИП0	60	54	÷	13	72	ИПД	6Г
01	ИП1	61	19	ИП6	66	37	ИП4	64	55	ПВ	4Л	73	÷	13
02	+	10	20	ИП7	67	38	×	12	56	С/П	50	74	2	02
03	П1	41	21	×	12	39	ИП1	61	57	ИПА	6—	75	ИП0	60
04	ИП6	66	22	ИП3	63	40	FX <sup>2</sup>	22	58	FX <sup>2</sup>	22	76	—	11
05	FX <sup>2</sup>	22	23	+	10	41	—	11	59	ИПД	6Г	77	÷	13
06	ИП4	64	24	ПЗ	43	42	ПД	4Г	60	×	12	78	ИП6	66
07	+	10	25	1	01	43	÷	13	61	ИП0	60	79	×	12
08	П4	44	26	ИП0	60	44	ПА	4—	62	ИП5	65	80	F√	21
09	С/П	50	27	+	10	45	С/П	50	63	×	12	81	С/П	50
10	П7	47	*28	П0	40	46	ИП2	62	64	ИП2	62	82	ИП4	64
11	ИП2	62	29	С/П	50	47	ИП4	64	65	FX <sup>2</sup>	22	83	ИП0	60
12	+	10	30	ИП3	63	48	×	12	66	—	11	84	÷	13
13	П2	42	31	×	12	49	ИП1	61	67	П6	46	85	F√	21
14	ИП7	67	32	ИП1	61	50	ИП3	63	68	÷	13	86	×	12
15	FX <sup>2</sup>	22	33	ИП2	62	51	×	12	69	П7	47	87	С/П	50
16	ИП5	65	34	×	12	52	—	11	70	1	01	88	ИП7	67
17	+	10	35	—	11	53	ИПД	6Г	71	—	11	89	F√	21
												90	С/П	50

### Инструкция к прг. 4

Подготовка к работе: СХ П0 П1 П2 ПЗ П4 П5

Ввод исходных данных: {В/0  $x_i$  С/П  $y_i$  С/П  $i$ }

Вычисления по программе: С/П  $a$  С/П  $b$  С/П  $s_a$  С/П  $s_b$  С/П  $r$

Замечания. Для вычисления значений  $y(k)$  по заданному  $k$  и найденным параметрам  $a$  и  $b$  используют следующую последовательность операций:  $k$  ИПА  $\times$  ИПВ  $+$   $y(k)$ .

Контрольный пример.  $x_1 = 1, y_1 = 2, x_2 = 2, y_2 = 4, x_3 = 3, y_3 = 6, 1$ .  
 Ответ:  $a = 2,05, b = -0,066666666, s_a = 0,028870763, s_b = 0,062367973, r = 0,99990086$ .

### 1.4. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЛИНЕЙНОЙ РЕГРЕССИИ

$y = ax$

Простейшее уравнение линейной регрессии вида  $y = ax$  (без свободного члена) имеет особое значение при обработке физико-химических данных. Если по физическому смыслу коррелируемых величин нулевое содержание определяемого компонента ( $x$ )

априорно соответствует нулевому аналитическому сигналу ( $y$ ), то следует использовать именно это соотношение. В приведенном варианте программы предусмотрен расчет коэффициента  $a$ , его дисперсии  $s_a$  [ $\Delta a = s_a t(\alpha, N-2)$ ], где  $N$  — число пар значений  $x, y$ ] и коэффициента корреляции  $r$ .

$$a = \frac{\sum xy}{\sum x^2}, \quad s_a = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left[ \frac{\sum y^2}{\sum x^2} - \left( \frac{\sum xy}{\sum x^2} \right)^2 \right]},$$

$$r = \frac{\sum xy - \sum x \sum y / N}{N s_x s_y}, \quad s_x^2 = \frac{1}{N} [\sum x^2 - (\sum x)^2 / N],$$

$$s_y^2 = \frac{1}{N} [\sum y^2 - (\sum y)^2 / N].$$

Программа позволяет проводить вычисление значений  $y(k)$  по заданным  $k$  и оценку дисперсии величин  $s_{y(k)}$  по формуле [24]:

$$s_{y(k)} = s_y \sqrt{\frac{1-r^2}{N-2} \left[ 1 + \frac{(k-\bar{x})^2}{s_x^2} \right]}.$$

Однако возможности программируемых калькуляторов не позволяют совместить расчет  $s_{y(k)}$  с вычислением остальных параметров, и для этой цели используют специальную подпрограмму. При вводе подпрограммы все требуемые данные сохраняются в соответствующих регистрах памяти микрокалькулятора.

Доверительный интервал  $\Delta y(k)$  оценивают с использованием табличных данных для коэффициентов Стьюдента [22—24]:

$$\Delta y(k) = s_{y(k)} t(\alpha, N-2).$$

Программа 5. Линейная регрессия  $y = ax$

00	СХ	0Г	19	F,	25	38	+	10	57	1	01	76	×	12
01	ПО	40	20	F,	25	39	ПО	40	58	—	11	77	F√	21
02	П1	41	21	П7	47	40	С/П	50	59	÷	13	78	ИП3	63
03	П2	42	22	ИП2	62	41	БП	51	60	F√	21	79	ИП1	61
04	П3	43	23	+	10	42	09	09	61	С/П	50	80	ИП2	62
05	П4	44	24	П2	42	43	ИП3	63	62	ИП4	64	81	×	12
06	П5	45	25	ИП7	67	44	ИП4	64	63	ИП1	61	82	ИП0	60
07	1	01	26	Fx <sup>2</sup>	22	45	÷	13	64	Fx <sup>2</sup>	22	83	÷	13
08	С/П	50	27	ИП5	65	46	ПА	4—	65	ИП0	60	84	—	11
09	ХУ	14	28	+	10	47	С/П	50	66	÷	13	85	ХУ	14
10	П6	46	29	П5	45	48	ИП5	65	67	—	11	86	÷	13
11	ИП1	61	30	ИП6	66	49	ИП4	64	68	ПВ	4L	87	ПД	4Г
12	+	10	31	ИП7	67	50	÷	13	69	ИП5	65	88	С/П	50
13	П1	41	32	×	12	51	ИП3	63	70	ИП2	62	89	ИПА	6—
14	ИП6	66	33	ИП3	63	52	ИП4	64	71	Fx <sup>2</sup>	22	90	×	12
15	Fx <sup>2</sup>	22	34	+	10	53	÷	13	72	ИП0	60	91	С/П	50
16	ИП4	64	35	П3	43	54	Fx <sup>2</sup>	22	73	÷	13	92	БП	51
17	+	10	36	1	01	55	—	11	74	—	11	93	89	89
18	П4	44	37	ИП0	60	56	ИП0	60	75	ПС	4С			

48	П9	49	56	ИП9	69	64	+	10	72	—	11	80	ИП8	68
49	ИПА	6—	57	—	11	65	ИПС	6С	73	ИП0	60	81	÷	13
50	×	12	58	Fx <sup>2</sup>	22	66	×	12	74	2	02	82	2	02
51	П8	48	59	ИПВ	6L	67	ИП0	60	75	—	11	83	F10*	15
52	С/П	50	60	÷	13	68	÷	13	76	÷	13	84	×	12
53	ИП1	61	61	ИП0	60	69	1	01	77	×	12	85	С/П	50
54	ИП0	60	62	×	12	70	ИПД	6Г	78	F√	21	86	БП	51
55	÷	13	63	1	01	71	Fx <sup>2</sup>	22	79	С/П	50	87	48	48

## Инструкция к прг. 5

Подготовка к работе: В/0 1

Ввод исходных данных:  $\{x_i \uparrow y_i \text{ С/П } i\}$ Вычисления по программе: ИГ С/П  $a$  С/П  $s_a$  С/П  $r$   $\{k \text{ С/П } y(k)\}$ 

После ввода подпрограммы:

Подготовка к работе: БП 48

Ввод исходных данных:  $k$ Вычисления по программе: С/П  $y(k)$  С/П  $s_y$  С/П  $s_y/y$ Контрольный пример.  $x_1 = 1, y_1 = 2, x_2 = 2, y_2 = 4, x_3 = 3, y_3 = 6,1, k = 2$ .Ответ:  $a = 2,0214285, s_a = 0,011300442, r = 0,99990086, y(k) = 4,042857, s_y = 0,02357288, s_y/y = 0,58307479 \%$ .

После ввода подпрограммы (без выключения микрокалькулятора) полученное уравнение линейной регрессии может быть использовано для вычисления значений  $y$  при разных  $x$ , например:

БП 48 2 С/П 4,042857 С/П 0,02357288 С/П 0,58307479

При измерении аналитических сигналов, соответствующих большому диапазонам содержаний определяемых компонентов (различия в несколько порядков), уравнение линейной регрессии  $y = ax$  целесообразнее использовать в логарифмическом виде:

$$z = t + b, \text{ где } z = \ln y, \quad t = \ln x, \quad b = \ln a,$$

$$\text{тогда } b = \frac{1}{n} \sum D_i, \quad D_i = z_i - t_i,$$

$$s_b = \sqrt{\frac{\sum D^2 - N \bar{D}^2}{N - 1}}, \quad a = e^b, \quad s_a = e^b s_b.$$

00	Fln	18	19	Fx <sup>2</sup>	22	38	ИП9	69	57	ИП8	68	76	—	11
01	XY	14	20	ИП5	65	39	+	10	58	Fx <sup>2</sup>	22	77	ИП5	65
02	Fln	18	21	+	10	40	П9	49	59	ИП0	60	78	ИП2	62
03	П6	46	22	П5	45	41	1	01	60	÷	13	79	Fx <sup>2</sup>	22
04	ИП1	61	23	ИП6	66	42	ИП0	60	61	—	11	80	ИП0	60
05	+	10	24	ИП7	67	43	+	10	62	ИП0	60	81	÷	13
06	П1	41	25	×	12	44	П0	40	63	1	01	82	—	11
07	ИП6	66	26	ИП3	63	45	С/П	50	64	—	11	83	×	12
08	Fx <sup>2</sup>	22	27	+	10	46	БП	51	65	÷	13	84	F√	21
09	ИП4	64	28	П3	43	47	00	00	66	F√	21	85	ИП3	63
10	+	10	29	ИП7	67	48	ИП8	68	67	С/П	50	86	ИП1	61
11	П4	44	30	ИП6	66	49	ИП0	60	68	ИПА	6—	87	ИП2	62
12	F,	25	31	—	11	50	÷	13	69	×	12	88	×	12
13	F,	25	32	ПД	4Г	51	ПВ	4L	70	С/П	50	89	ИП0	60
14	П7	47	33	ИП8	68	52	С/П	50	71	ИП4	64	90	÷	13
15	ИП2	62	34	+	10	53	Fe <sup>x</sup>	16	72	ИП1	61	91	—	11
16	+	10	35	П8	48	54	ПА	4—	73	Fx <sup>2</sup>	22	92	XY	14
17	П2	42	36	ИПД	6Г	55	С/П	50	74	ИП0	60	93	÷	13
18	ИП7	67	37	Fx <sup>2</sup>	22	56	ИП9	69	75	÷	13	94	С/П	50

### Инструкция к прг. 6

**Подготовка к работе:** В/0 СХ П0 П1 П2 П3 П4 П5 П6 П7 П8 П9

**Ввод исходных данных:**  $\{x_i \uparrow y_i \text{ С/П } i\}$

**Вычисления по программе:**  $\overrightarrow{\text{ПГ}} \text{ С/П } \ln a \text{ С/П } a \text{ С/П } s_{\ln a} \text{ С/П } s_a \text{ С/П } r$

**Замечание.** Расчет  $y(k)$  проводят по схеме:  $k \text{ F ln ИПВ } + \text{Fe}^x y(k)$ .

**Контрольный пример.**  $x_1 = 0,11$ ,  $y_1 = 0,09$ ,  $x_2 = 1,52$ ,  $y_2 = 1,47$ ,  $x_3 = 56,8$ ,  $y_3 = 55,2$ ,  $k = 56,8$ .

**Ответ:**  $\ln a = -0,08756401$ ,  $a = 0,91616025$ ,  $s_{\ln a} = 0,097983582$ ,  $s_a = 0,089768663$ ,  $r = 0,99985636$ ,  $y(k) = 52,037892$ .

### 1.5. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТИ ФУНКЦИЙ ПО НОРМАЛЬНО РАСПРЕДЕЛЕННЫМ СЛУЧАЙНЫМ ЗНАЧЕНИЯМ АРГУМЕНТА

Выявление влияния погрешностей исходных величин, входящих в расчетные формулы, на погрешность конечного результата является одной из основных задач статистической обработки данных. Как правило, в физико-химических расчетах фигурируют функции нескольких аргументов, значения каждого из которых подвержены влиянию случайных источников ошибок. Общим приемом оценки таких влияний погрешностей отдельных переменных на значение искомой функции  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  является расчет величин  $\frac{\partial f}{\partial x_1} \Delta x_1, \frac{\partial f}{\partial x_2} \Delta x_2, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} \Delta x_n$ , характеризующих колебания результата вычислений в зависимости от значений  $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$  [9]. Суммарная величина  $\Delta f$

определяется выражением:

$$\Delta f = \sqrt{\sum \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}.$$

Однако возможен альтернативный подход к получению подобных оценок, использованный, например, в работе [25] и наиболее эффективный в тех случаях, когда выражения для частных производных  $\frac{\partial f}{\partial x_i}$  оказываются весьма сложными. Вариации значений функции нескольких аргументов в зависимости от вариаций каждого из них (при фиксированных значениях остальных аргументов) можно оценить, задав серию случайных величин  $r_n$ , распределенных по нормальному закону с известными средним значением  $\bar{R}$  и дисперсией  $\sigma$ , соответствующими среднему значению и стандартному отклонению выбранного аргумента:

$$r_n = \bar{R} + R_n \sigma,$$

где  $R_n$  — случайные числа с  $\bar{R} = 0$  и  $\sigma = 1$ .

В этом случае статистическая обработка серии полученных значений функции  $f(r_n)$  приводит к величинам  $\bar{f}(r_n)$  и  $s_f(r_n)$ , причем при достаточно большом объеме выборки ( $n \geq 20$ ) среднее значение функции практически совпадает с ее значением при средней величине данного аргумента, т. е.  $\bar{f}(r_n) \approx f(\bar{R})$ , а отношение  $s_f(r_n)/\sigma$  характеризует степень влияния разброса данного аргумента на погрешность результата.

В приведенной программе 8 для генерации случайных чисел, распределенных по нормальному закону, использована подпрограмма (адреса 12—40), заимствованная из руководства [9]. Для записи подпрограммы расчета значений исследуемой функции могут быть использованы адреса 73—97 и шесть регистров памяти (ПЗ — П8). Число обрабатываемых значений функции  $n$  должно составлять не менее 20.

### Инструкция к прг. 7

*Подготовка к работе:* ввести подпрограмму, начиная с адреса 73, переключатель Р — Г в положении Р,  $x(0 < x < 1)$  ПА В/0

*Ввод исходных данных:*  $n$  С/П  $\bar{R}$   $\uparrow$   $\sigma$

*Вычисления по программе:* С/П  $f(\bar{R})$  С/П  $\bar{f}(r_n)$  С/П  $s_f(r_n)$  С/П  $s_f(r_n)/\sigma$

**Контрольный пример.** Оценка погрешности времени удерживания несорбируемого газа  $t_0$ , вычисляемого по временам удерживания трех реперных алканов  $t_1, t_2, t_3$  (см. программы 56, 57), в зависимости от стандартного отклонения минимального значения  $t_1$ :

$$t_0 = (t_2^2 - t_1 t_3) / (2t_2 - t_1 - t_3).$$



**Программа 7. Вычисление погрешности функций  
по нормально распределенным случайным значениям аргумента**

00	ПО	40	15	×	12	30	ПА	4—	45	+	10	60	×	12
01	П9	49	16	1	01	31	F1/x	23	46	П1	41	61	/—/	01
02	СХ	0Г	17	+	10	32	F ln	18	47	ХУ	14	62	ИП2	62
03	П1	41	18	ПД	4Г	33	2	02	48	Fx <sup>2</sup>	22	63	+	10
04	П2	42	19	КИПД	ГГ	34	×	12	49	ИП2	62	64	ИП9	69
05	С/П	50	20	ХУ	14	35	F√	21	50	+	10	65	1	01
06	ПС	4С	21	ИПД	6Г	36	×	12	51	П2	42	66	—	11
07	ХУ	14	22	—	11	37	ИПС	6С	52	FL0	5Г	67	÷	13
08	ПВ	4Л	23	ИПА	6—	38	×	12	53	12	12	68	F√	21
09	ПП	53	24	2	02	39	ИПВ	6Л	54	ИП1	61	69	С/П	50
10	73	73	25	×	12	40	+	10	55	ИП9	69	70	ИПС	6С
11	С/П	50	26	Fπ	20	41	ПП	53	56	÷	13	71	÷	13
12	ИПА	6—	27	×	12	42	73	73	57	С/П	50	72	С/П	50
13	3	03	28	F sin	1С	43	↑	0Е	58	Fx <sup>2</sup>	22	73	и далее	
14	7	07	29	ХУ	14	44	ИП1	61	59	ИП9	69	подпро- грамма для f(r <sub>n</sub> )		

Подпрограмма для вычисления  $t_0$  имеет вид:

73	ПЗ	43	76	ИП4	64	79	ИПЗ	61	82	ИП4	64	85	—	11
74	ИП5	65	77	Fx <sup>2</sup>	22	80	ИП5	65	83	2	02	86	÷	13
75	×	12	78	—	11	81	+	10	84	×	12	87	В/0	52

Исходные данные для расчетов:  $t_2 = 2,83$ ,  $t_3 = 4,53$  ввести соответственно в регистры П4, П5,  $n = 20$ ,  $R = 1,96(t_1)$ ,  $\sigma = 0,02$ ,  $x = 0,1$  ПА.

Результаты вычислений:  $f(\bar{R}) = 1,0480722$ ,  $f(r_n) = 1,0703489$ ,  $s_f(r_n) = 0,094367701$ ,  $s_f/\sigma = 4,718385$ . Последнее отношение означает, что погрешность вычисления  $t_0$  по приведенной выше формуле почти в пять раз больше, чем экспериментальная погрешность определения  $t_1$ .

## 2. РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ, МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА И УСТАНОВЛЕНИЕ БРУТТО-ФОРМУЛ. ОБРАБОТКА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ И СПЕКТРАЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ

### 2.1. РАСЧЕТ МОЛЯРНОГО ОБЪЕМА И ЛЕТАЧЕСТИ ГАЗА НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса может быть представлено в виде:

$$\bar{V} = \frac{RT}{P + (a/\bar{V}^2)} + b.$$

Здесь  $V$ ,  $T$  и  $P$  — соответственно молярный объем, температура (К) и давление (в нашем случае в атм);  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная 0,082 л·атм/град (отсюда следует, в частности, что молярный объем будет выражен в л/моль);  $a$  и  $b$  — параметры, являющиеся характеристиками природы газа; выражаются через его критическое давление  $P_{кр}$  и температуру  $T_{кр}$  формулами [26]:

$$b = RT_{кр}/(8P_{кр}), \quad a = 27P_{кр}b^2.$$

Летучесть  $P^*$  газа, описывающегося уравнением состояния Ван-дер-Ваальса, рассчитывается, как известно, по формуле:

$$P^* = \exp \left[ \ln \frac{RT}{\bar{V} - b} + \frac{b}{\bar{V} - b} - \frac{2a}{\bar{V}RT} \right].$$

Таким образом, имея в распоряжении значения критических давления и температуры, можно рассчитать параметры  $a$  и  $b$ , а на их основе для заданных значений температуры  $T$  и давления  $P$  — вычислить молярный объем газа и его летучесть  $P^*$ .

#### Программа 8. Расчет молярного объема и летучести газа

00	ПД	4Г	17	С/П	50	34	ПП	41	51	ИП4	64	68	ИП1	61
01	С/П	50	18	ИП3	63	35	С/П	50	52	×	12	69	÷	13
02	П0	40	19	ИП1	61	36	ИП1	61	53	2	02	70	ИПД	6Г
03	ПП	53	20	×	12	37	ИП3	63	54	7	07	71	÷	13
04	18	18	21	ИП2	62	38	×	12	55	×	12	72	—	11
05	FL0	5Г	22	ИПА	6—	39	ИП2	62	56	ПА	4—	73	ИП3	63
06	03	03	23	ИПД	6Г	40	÷	13	57	С/П	50	74	ИП1	61
07	ИПД	6Г	24	Fx <sup>2</sup>	22	41	БП	51	58	ИПВ	6Л	75	×	12
08	С/П	50	25	÷	13	42	00	00	59	ИПД	6Г	76	ИПД	6Г
09	ПС	4С	26	+	10	43	П4	44	60	ИПВ	6Л	77	ИПВ	6Л
10	ПП	53	27	÷	13	44	÷	13	61	—	11	78	—	11
11	18	18	28	ИПВ	6Л	45	ИП3	63	62	÷	13	79	÷	13
12	ИПД	6Г	29	+	10	46	×	12	63	ИПА	6—	80	F ln	18
13	ИПС	6С	30	ПД	4Г	47	8	08	64	2	02	81	+	10
14	—	11	31	В/0	52	48	÷	13	65	×	12	82	Fe <sup>x</sup>	16
15	Fx <sup>2</sup>	22	32	П2	42	49	ПВ	4Л	66	ИП3	63	83	С/П	50
16	F√	21	33	XY	14	50	Fx <sup>2</sup>	22	67	÷	13			

#### Инструкция к прг. 8

Подготовка к работе: 1) ввести значение  $R=8,3143$  Дж/(моль·К) = 0,082 л·атм/(моль·К) = 1,987 кал/(моль·К) в регистр 3: R ПЗ 2) если параметры  $a$  и  $b$  известны, то:  $a$  ПА  $b$  ПВ

в противном случае:  $T_{кр} \uparrow P_{кр}$  БП 43 С/П  $a$  ((ИПА))

Ввод исходных данных: задаться целым положительным числом  $m$  — числом итераций и рассчитать начальное значение  $\bar{V}_0 = RT/P$

$T \uparrow P$  БП 32 С/П  $T$  С/П  $\bar{V}_0$

Пуск программы и результат:

$$m \text{ С/П } \bar{V}_m \text{ ((ИПД)) С/П } \Delta \bar{V}_m$$

Здесь  $\bar{V}_m$  — значение искомой величины  $\bar{V}$  после  $m$  итераций, а  $\Delta \bar{V}_m$  — невязка частей используемого уравнения.

Если невязка велика, следует продолжить итерационный процесс с новым  $m = m^*$

$$\text{ИПС В/0 С/П } \bar{V}_m \text{ } m^* \text{ С/П } \bar{V}_{m^*} \text{ С/П } \Delta \bar{V}_{m^*}$$

Для расчета летучести  $P^*$  выполнить команды: БП 58 С/П  $P^*$

**Контрольный пример.** Критические значения температуры и давления водорода равны соответственно 33,3 К и 12,8 атм\*. Параметры  $a$  и  $b$  оказываются равными:  $a = 0,245748$ ;  $b = 0,026666016$ . Вычислим молярный объем и летучесть водорода при температуре 198,2 К и давлении 25 атм. Начальное значение молярного объема равно 0,650096. Для  $m = 5$  имеем  $\bar{V}_5 = 0,66252207$  с  $\Delta \bar{V}_5 = 0$ . После этого летучесть оказывается равной  $P^* = 25,465248$  атм. Следует отметить, что, если для расчета молярного объема вместо  $m = 5$  взять, например,  $m = 2$ , то будем иметь  $\bar{V}_2 = 0,66249946$  с  $\Delta \bar{V}_2 = 2,166 \cdot 10^{-5}$ . Используя это значение молярного объема, получим  $P^* = 25,466157$  атм, которое мало отличается от ранее вычисленного.

## 2.2. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ УРАВНЕНИЯ АНТУАНА

Уравнение Антуана широко применяется для представления данных о давлении насыщенного пара ( $P$ , мм рт. ст.) индивидуального вещества как функции температуры кипения ( $t$ , °С) в виде трехпараметрической зависимости [27]:

$$\lg P = A - \frac{B}{C + t}. \quad (1)$$

Коэффициенты  $A$ ,  $B$  и  $C$  могут быть вычислены по экспериментальным значениям температур кипения, отвечающим заданным на опыте значениям давления пара, другими словами, при наличии  $n$  пар чисел  $(t, P_i)$ . Переписав уравнение (1) в виде:

$$t_i = (CA - B)/\lg P_i + At_i/\lg P_i + (-C) \quad (2)$$

и введя обозначения:

$$z_i = t_i; \quad a = CA - B; \quad x_i = 1/\lg P_i; \quad b = A; \quad y_i = t_i/\lg P_i; \quad c = -C,$$

получим:

$$z_i = ax_i + by_i + c. \quad (3)$$

Для нахождения констант  $a$ ,  $b$  и  $c$  применена программа из работы [8].

В последнее время в уравнении (1) вместо десятичного логарифма используют натуральный, а температуру кипения —

\* Здесь используется  $R = 0,082$ .

в градусах Кельвина. Эти изменения легко могут быть внесены в найденные ранее значения параметров  $A$ ,  $B$  и  $C$  посредством умножения коэффициентов  $A$  и  $B$  на  $\ln 10 = 2,3025851$  и вычитанием из  $C$  числа 273,15.

Отметим также, что уравнение Антуана не рекомендуется использовать, когда значения давлений паров превышают 1500—2000 мм рт. ст., а его константы определены по экспериментальным данным ниже этого давления.

**Программа 9. Расчет коэффициентов  $A$ ,  $B$  и  $C$  уравнения Антуана по данным о зависимости давления насыщенного пара ( $P$  — мм рт. ст.) от температуры кипения ( $t$  — °C) индивидуального вещества**

00	В/0	52	19	ИП2	62	39	ИП9	69	59	ИПВ	6L	78	—	11
01	С/П	50	20	ПП	53	40	ИП8	68	60	÷	13	79	ИП4	64
02	П1	41	21	23	23	41	ИП8	68	61	ПД	4Г	80	÷	13
03	С/П	50	22	ИП1	61	42	ИПВ	6L	62	КППС—C		81	П2	42
04	П2	42	23	×	12	43	÷	13	63	П4	44	82	ИПА	6—
05	1	01	24	КИПО	Г0	44	П8	48	64	ИП6	66	83	КППС—C	
06	4	04	25	+	10	45	КППС—C		65	ИП8	68	84	ИП9	69
07	П0	40	26	КП↑	LE	46	П9	49	66	ИП5	65	85	÷	13
08	КИП4	Г4	27	XY	14	47	ИП4	64	67	КППС—C		86	ИП5	65
09	ИП1	61	28	↑	0E	48	ИПА	6—	68	П1	41	87	ИПВ	6L
10	ПП	53	29	В/0	52	49	ИП8	68	69	ИП7	67	88	÷	13
11	16	16	30	1	01	50	ИПД	6Г	70	ИПД	6Г	89	XY	14
12	ИП2	62	31	3	03	51	КППС—C		71	ИП5	65	90	П1	41
13	ПП	53	32	П0	40	52	ПА	4—	72	КППС—C		91	ИП8	68
14	16	16	33	СХ	0Г	53	FX <sup>2</sup>	22	73	ИП1	61	92	КППС—C	
15	С/П	50	34	КП↑	LE	54	ИП9	69	74	ИПА	6—	93	ИПД	6Г
16	↑	0E	35	FL0	5Г	55	÷	13	75	×	12	94	ИП2	62
17	ПП	53	36	34	34	56	—	11	76	ИП9	69	95	×	12
18	24	24	37	В/0	52	57	ИПД	6Г	77	÷	13	96	—	11
			38	ПС	4C	58	ИПД	6Г				97	П0	40

### Инструкция к прг. 9

**Подготовка к работе:** БП 30 С/П

**Ввод исходных данных:**  $\{P_i \text{ Flg } F1/x \text{ П2 С/П ИП2 } t_i \times \text{С/П } t_i \text{ С/П}\}$

**Пуск программы:** 95 БП 38 С/П

**Результат:** параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  находятся соответственно в регистрах 0, 1 и 2; кроме того ИП1  $A$  ИП2  $-C \times$  ИП0  $a + B$

**Контрольный пример.** Ниже представлены данные ( $P$ ,  $t$ ) для метанола [28]:

$P$ , мм рт. ст.	399,3	345,5	303,3	180,4	134,9	90,6	73,7	49,5
$t$ , °C	49,4	45,9	43,1	32,1	26,3	18,65	15,0	8,0
$t_{\text{расч}}$ , °C	49,3	46,0	43,1	32,1	26,3	18,7	14,95	8,0

а также расчетные значения температур кипения, вычисленные по значениям давлений с применением уравнения (2) после нахождения параметров  $a$ ,  $b$  и  $c$  с использованием следующей вспомогательной программы:

00	Flg	17	03	ИП0	60	06	+	10	09	ИП3	63	12	÷	13
01	Fl/x	23	04	×	12	07	1	01	10	×	12	13	С/П	50
02	ПЗ	43	05	ИП2	62	08	ИП1	61	11	—	11			

Коэффициенты уравнения Антуана, найденные по экспериментальным данным контрольного примера с помощью программы 10, равны:  $A = 8,0470416$ ;  $B = 1575,8644$ ;  $C = 240,05917$ . Вспомогательные параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  равны соответственно: 355,90173; 8,0470416 и  $-240,05917$ . При работе с вспомогательной программой эти параметры должны находиться в регистрах 0,1 и 2. Запуск программы после введения в регистр X значения  $P$  осуществляется командами В/О С/П. Результат —  $t_{\text{расч}}$  — высвечивается на экране после окончания работы программы.

### 2.3. РАСЧЕТ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПО БРУТТО-ФОРМУЛЕ

Для вычисления массовой доли ( $N_i$ , %) каждого из элементов, входящих в состав соединения с известной брутто-формулой, пользуются следующим соотношением:

$$N_i = \frac{n_i A_i}{\sum (n_i A_i)} \cdot 100.$$

Здесь  $n_i$  — число атомов данного элемента;  $A_i$  — средние атомные массы каждого из элементов, вычисляемые с учетом всех его стабильных изотопов и их природной распространенности.

Возможности микрокалькулятора модели БЗ-34 позволяют эффективно оперировать с формулами органических соединений, включающих не более пяти элементов органогенов.

#### Программа 10. Расчет элементного состава по брутто-формуле

00	СХ	0Г	06	П6	46	12	+	10	18	÷	13	24	КИП6	Г6
01	П5	45	07	СХ	0Г	13	FL0	5Г	19	П8	48	25	ИП8	68
02	5	05	08	КИП6	Г6	14	08	08	20	5	05	26	÷	13
03	П0	40	09	С/П	50	15	С/П	50	21	П0	40	27	С/П	50
04	3	03	10	×	12	16	2	02	22	СХ	0Г	28	FL0	5Г
05	+	10	11	КП5	L5	17	F10*	15	23	П6	46	29	24	24

#### Инструкция к прг. 10

*Подготовка к работе:* ввести атомные массы элементов, входящих в состав молекулы, в регистры памяти 9, А — Д, В/О

*Ввод исходных данных:* С/П  $\{A_i n_i \text{ С/П}\}$  (М)

*Вычисления по программе:*  $\{С/П N_i\}$

Замечания. После появления на индикаторе атомной массы соответствующего элемента следует ввести число его атомов в молекуле и про-

должить вычисления командой С/П; в качестве промежуточного результата на индикаторе высвечивается молекулярная масса соединения.

**Контрольный пример.** Расчет элементного состава метионина  $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$  с брутто-формулой  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ .

12,011 П9 1,008 ПА 14,007 ПВ 15,999 ПС 32,064 ПД

Ответ:  $M = 149,212$ ,  $N_{\text{C}} = 40,248103\%$ ,  $N_{\text{H}} = 7,4310377\%$ ,  $N_{\text{N}} = 9,3873146\%$ ,  $N_{\text{O}} = 21,444655\%$ ,  $N_{\text{S}} = 21,488888\%$ .

## 2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОСТЕЙШЕЙ БРУТТО-ФОРМУЛЫ СОЕДИНЕНИЯ ПО ЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ

Определение простейшей брутто-формулы соединения  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_t$  по его элементному составу  $X$  (% С)  $Y$  (% Н)  $Z$  (% N)  $T$  (% O) основано на том, что отношения величин  $X-T$  к атомным массам соответствующих элементов представляют собой молярные доли С, Н, N и О в соединении и кратны числу атомов этих элементов в молекуле. Минимальные близкие к целым числам значения индексов  $x, y, z, t$  определяют простейшую брутто-формулу соединения. Как правило, при решении этой задачи находят отношения молярных долей всех элементов к молярной доле углерода и подбирают такие значения  $x$ , при которых остальные индексы ближе всего к целым числам [6]. Поскольку исходные данные чаще всего содержат некоторую экспериментальную погрешность, то при использовании этого алгоритма необходимо считаться с возможностью появления неоднозначных или даже ошибочных ответов. Во всех подобных случаях более предпочтительным оказывается определение истинной брутто-формулы по элементному составу и молекулярной массе соединения (см. программу 12).

Приведенная программа 11 предназначена для определения простейших брутто-формул соединений, содержащих не более четырех основных элементов-органогенов (С, Н, N, О) в любых комбинациях. При отсутствии какого-либо из них в молекуле в качестве исходных данных вводится его нулевое содержание (см. контрольный пример). Ответ высвечивается на индикаторе в виде семи- или восьмизначного числа, в котором на количество атомов каждого элемента отводится по два разряда (для первого из перечисленных элементов — углерода — один или два). Например, число 3070101 соответствует простейшей брутто-формуле  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , а 10100001 —  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ . Для полученной брутто-формулы в программе дополнительно предусмотрено вычисление так называемой формальной неопределенности (ФН), представляющей собой сумму числа циклов и двойных связей:

$$\text{ФН} = 1 - N + \frac{1}{2} \sum n_i \nu_i$$

где  $N$  — общее число атомов в молекуле;  $n_i$  — число атомов с валентностью  $\nu_i$ .

Для соединений, содержащих только С, Н, N и О, эту формулу удобнее использовать в преобразованном виде:

$$\Phi H = \frac{1}{2} (2n_C + n_N - n_H + 2),$$

причем число двухвалентных атомов  $n_O$  на  $\Phi H$  не влияет. Если значение  $\Phi H$  оказывается нецелочисленным, то полученная брутто-формула не удовлетворяет правилам валентности и требует уточнения.

**Программа 11. Определение простейшей брутто-формулы по элементному составу**

00	ИП1	61	19	$Fx \neq 0$	57	38	П0	40	57	П9	49	76	ИП7	67
01	÷	13	20	27	27	39	ИПА	6—	58	ИП5	65—	77	+	10
02	ПА	4—	21	ИП0	60	40	ПП	53	59	×	12	78	2	02
03	П0	40	22	—	11	41	83	83	60	ИП6	66	79	+	10
04	С/П	50	23	$Fx < 0$	5С	42	П5	45	61	+	10	80	2	02
05	ИП2	62	24	27	27	43	ИПВ	6L	62	ИП9	69	81	÷	13
06	÷	13	25	ИПС	6С	44	ПП	53	63	×	12	82	С/П	50
07	ПВ	4L	26	П0	40	45	83	83	64	ИП7	67	83	$Fx \neq 0$	57
08	$Fx \neq 0$	57	27	С/П	50	46	П6	46	65	+	10	84	93	93
09	15	15	28	ИП4	64	47	ИПС	6С	66	ИП9	69	85	ИП0	60
10	—	11	29	÷	13	48	ПП	53	67	×	12	86	÷	13
11	$Fx \geq 0$	59	30	ПД	4Г	49	83	83	68	ИП8	68	87	2	02
12	15	15	31	$Fx \neq 0$	57	50	П7	47	69	+	10	88	$F1/x$	23
13	ИПВ	6L	32	39	39	51	ИПД	6Г	70	С/П	50	89	+	10
14	П0	40	33	ИП0	60	52	ПП	53	71	ИП5	65	90	П9	49
15	С/П	50	34	—	11	53	83	83	72	2	02	91	КИП9	Г9
16	ИП3	63	35	$Fx < 0$	5С	54	П8	48	73	×	12	92	ИП9	69
17	÷	13	36	39	39	55	2	02	74	ИП6	66	93	В/0	52
18	ПС	4С	37	ИПД	6Г	56	$F10^*$	15	75	—	11			

**Инструкция к прг. 11**

*Подготовка к работе:* ввести атомные массы С, Н, N и О (12,011; 1,008; 14,007; 15,999 соответственно) в регистры 1—4, В/0

*Ввод исходных данных:* X С/П Y С/П Z С/П T

*Вычисления по программе:* С/П  $n_C n_H n_N n_O$  С/П  $\Phi H$

**Контрольный пример.**  $X = 77,7\%$ ;  $Y = 7,46\%$ ;  $Z = 0$ ;  $T = 14,84\%$ .  
**Ответ:**  $C_7H_8O$  (на индикаторе число 7080001),  $\Phi H = 4$ .

**2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРУТТО-ФОРМУЛЫ СОЕДИНЕНИЯ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЕ И ЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ**

Наличие информации о молекулярной массе вещества ( $M$ ) позволяет по данным об элементном составе определить его истинную брутто-формулу. Если массовая доля элемента  $X_i$  в соединении равна  $x_i$ , то число его атомов в молекуле вычисляется

непосредственно по соотношению:

$$n_i = Mx_i/A_i,$$

где  $A_i$  — атомная масса данного элемента.

Программа 12, как и 11, предназначена для определения брутто-формул соединений, содержащих не более четырех элементов-органогенов. Окончательный результат выводится на индикатор в виде семи- или восьмизначного числа, кодирующего количество атомов каждого элемента в молекуле. Для полученной брутто-формулы в программе вычисляется значение формальной неопределенности. Если оно оказывается нецелочисленным, то такая формула нуждается в пересмотре. Кроме того, программа включает контроль молекулярной массы, вычисленной по полученной брутто-формуле. Если контрольное значение отличается от заданного на  $\pm 1$ , то это несоответствие наиболее вероятно следует скомпенсировать изменением числа атомов водорода в молекуле на  $\pm 1$ . При больших отклонениях ответ следует считать неопределенным.

**Программа 12. Определение брутто-формул по молекулярной массе и элементному составу**

00	↑	0E	18	78	78	36	ИПА 6—	54	—	11	72	+	10	
01	2	02	19	П6	46	37	ИП5 65	55	ИП7 67	73	ИП4 64			
02	F10*	15	20	С/П	50	38	× 12	56	+	10	74	ИП8 68		
03	ПА	4—	21	Fx≠0	57	39	ИП6 66	57	2	02	75	× 12		
04	÷	13	22	27	27	40	+	10	58	+	10	76	+	10
05	П0	40	23	ИП3 63	41	ИПА 6—	59	2	02	77	С/П 50			
06	С/П	50	24	÷	13	42	× 12	60	÷	13	78	ИП0 60		
07	ИП1	61	25	ПП 53	43	ИП7 67	61	С/П 50	79	× 12				
08	÷	13	26	78 78	44	+	10	62	ИП1 61	80	2	02		
09	ПП	53	27	П7 47	45	ИПА 6—	63	ИП5 65	81	F1/x 23				
10	78 78	28	С/П 50	46	× 12	64	× 12	82	+	10				
11	П5 45	29	Fx≠0 57	47	ИП8 68	65	ИП2 62	83	П9 49					
12	С/П 50	30	35 35	48	+	10	66	ИП6 66	84	КИП9 Г9				
13	Fx≠0 57	31	ИП4 64	49	С/П 50	67	× 12	85	ИП9 69					
14	19 19	32	÷ 13	50	ИП5 65	68	+	10	86	В/0 52				
15	ИП2 62	33	ПП 53	51	2 02	69	ИП3 63							
16	÷ 13	34	78 78	52	× 12	70	ИП7 67							
17	ПП 53	35	П8 48	53	ИП6 66	71	× 12							

**Инструкция к прг. 12**

*Подготовка к работе:* ввести значения атомных масс С, Н, N и О в регистры 1—4 соответственно, В/0.

*Ввод исходных данных:* М С/П  $X_C$  С/П  $n_C$   $X_H$  С/П  $n_H$   $X_N$  С/П  $n_N$   $X_O$

*Вычисления по программе:* С/П  $n_C n_H n_N n_O$  С/П ФН С/П контроль М



**Контрольный пример.**  $M = 73$ ,  $X_C = 49\%$ ,  $X_H = 10\%$ ;  $X_N = 19\%$ ,  $X_O = 22\%$ .

**Ответ:**  $C_3H_7NO$  (на индикаторе число 3070101),  $\Phi H = 1$ , точное значение молекулярной массы  $M = 73,095$ .

## 2.6. МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕФРАКЦИЯ И РЕФРАКЦИОННАЯ ДИСПЕРСИЯ

Молекулярная рефракция  $R$  — характеристика органических соединений, рассчитываемая на основе данных о молекулярной массе вещества  $M$ , его показателя преломления  $n$  и плотности  $d$  — используется для проверки предположений и данных о составе и строении исследуемых веществ [29].

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}.$$

**Программа 13. Расчет молекулярной рефракции**

00	Fx <sup>2</sup>	22	03	C/П	50	06	XY	14	09	3	03	12	C/П	50
01	1	01	04	C/П	50	07	×	12	10	+	10	13	БП	51
02	—	11	05	÷	13	08	FBx	0	11	÷	13	14	00	00

### Инструкция к прг. 13

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:* { $n$  C/П  $M$  C/П  $d$

*Вычисления по программе:* C/П  $R$ }

**Контрольный пример.** Данные для  $CCl_4$ :  $n_D^{20} = 1,4603$ ,  $M = 153,81$ ,  $d_4^{20} = 1,595$ .

**Ответ:**  $R = 26,426677$ .

В некоторых случаях для получения дополнительной структурной информации об органических соединениях можно использовать молекулярные дисперсии, представляющие собой разности молекулярных рефракций при двух длинах волн.

**Программа 14. Расчет рефракционной дисперсии**

00	C/П	50	05	16	16	10	16	16	15	C/П	50	20	↑	0E
01	÷	13	06	×	12	11	ИПЗ	63	16	Fx <sup>2</sup>	22	21	3	03
02	ПЗ	43	07	П1	41	12	×	12	17	1	01	22	+	10
03	C/П	50	08	C/П	50	13	П2	42	18	—	11	23	÷	13
04	ПП	53	09	ПП	53	14	—	11	19	↑	0E	24	В/0	52

### Инструкция к прг. 14

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:*  $M$  C/П  $d$  C/П  $n_1$  C/П  $n_2$

*Вычисления по программе:* C/П  $R_1 - R_2$

З а м е ч а н и я. В регистрах памяти 1 и 2 сохраняется информация о значениях  $R_1$  и  $R_2$ .

**Контрольный пример.**  $M \approx 100$ ,  $d_4^{20} = 0,8472$ ,  $n_F^{20} = 1,4462$ ,  $n_C^{20} = 1,4370$ .  
**Ответ:**  $R_F - R_C = 0,564753$ .

## 2.7. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ МАССОВЫХ ЧИСЕЛ В СИСТЕМЕ СЧИСЛЕНИЯ С ОСНОВАНИЕМ $k$

Способ интерпретации масс-спектров низкого разрешения, основанный на системе вычетов массовых чисел по модулю 14, что эквивалентно представлению их значений в системе счисления с основанием  $k = 14$ , оказывается достаточно простым и удобным в практической работе [30]. Под вычетами ( $y$ ) целых чисел по модулю  $k$  понимают остатки от деления этих чисел на данный модуль, т. е.  $0 \leq y < k$ . При этом параметр  $x$  равен целой части частного от деления, представляющей собой наибольшее целое число, не превосходящее этой величины (обозначается  $\text{int } x$  или  $[x]$ ).

Приведенная ниже вспомогательная программа предназначена для перевода любых целых чисел  $M$  в форму  $(x, y)$ , где

$$x = \text{int } (M/k), \quad y = M - k \cdot \text{int } (M/k), \quad 0 \leq y \leq k - 1.$$

В программе предусмотрено использование любых значений  $k$  от 1 до 100, но при интерпретации масс-спектров этот параметр принимают равным 14. Ответ на индикаторе при условии  $M \geq k$  представляется в виде числа  $(x, y)$ , так, что его дробная часть равна вычету  $M$  по модулю  $k$ .

**Программа 15. Представление массовых чисел  
в системе счисления с основанием  $k$**

00	П2	42	04	КИП9	Г9	08	×	12	12	2	02	16	+	10
01	ИП1	61	05	ИП9	69	09	ИП2	62	13	F10*	15	17	С/П	50
02	÷	13	06	ПЗ	43	10	ХУ	14	14	÷	13	18	БП	51
03	П9	49	07	ИП1	61	11	—	11	15	ИПЗ	63	19	00	00

### Инструкция к прг. 15

*Подготовка к работе:* ввести значение  $k$  в регистр П1, В/0

*Ввод исходных данных:* { $M$

*Вычисления по программе:* С/П  $x, y$ }

**Контрольный пример.**  $k = 14$ ,  $M = 1258$ .

**Ответ:**  $x = 89$ ,  $y = 12$  (на индикаторе число 89, 12).

## 2.8. РАСЧЕТ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ ИНКРЕМЕНТОВ АДДИТИВНЫХ ВЕЛИЧИН

Гомологические инкременты аддитивных величин (свойств) могут быть использованы на стадии групповой идентификации (классификации) для уточнения отнесения неизвестных соеди-

нений к тому или иному гомологическому ряду, группе гомологов или изомеров [30]. Аддитивные величины удовлетворяют следующему соотношению:

$$A = (\approx) \sum n_i A_i,$$

где  $n_i$  — число эквивалентных структурных инкрементов с вкладом  $A_i$ .

Из подобных величин  $A$  при групповой идентификации органических соединений наиболее эффективным оказывается использование гомологических инкрементов «дефектов» массы (по данным масс-спектрометрии высокого разрешения), интенсивностей изотопных пиков  $[M+1]$  [30] и молекулярных рефракций [31]. Гомологические инкременты аддитивных величин (свойств) определяются выражением:

$$i_A = A - x A_{\text{CH}_2},$$

где  $A$  — значение аддитивной величины;  $A_{\text{CH}_2}$  — инкремент этой величины для гомологической разности  $\text{CH}_2$ ;  $x = \text{int}(M/14)$  — число единиц старших разрядов представления молекулярного массового числа  $M$  в системе счисления с основанием 14.

Исходными данными для расчета  $i_A$  являются, следовательно, собственно значение  $A$ , гомологический инкремент этой характеристики для фрагмента  $\text{CH}_2(A_{\text{CH}_2})$  и молекулярное массовое число анализируемого соединения. В программе 17 в качестве промежуточного результата на индикатор выводится представление  $M$  в четырнадцатиричной системе счисления ( $x, y$ ).

При расчетах используют следующие значения гомологических инкрементов  $A_{\text{CH}_2}$ :

Аддитивная величина	$A_{\text{CH}_2}$	Единица измерения
«Дефекты» массы (разности между молекулярными массами в углеродной шкале и целочисленными массовыми числами)	15,65	Миллидальтон (тысячная доля а. е. м.)
Интенсивности изотопных пиков $[M+1]$	1,152	% относительно интенсивности пиков молекулярных ионов
Молекулярные рефракции	4,618	$\text{см}^3/\text{моль}$

**Программа 16. Расчет гомологических инкрементов аддитивных величин**

00 П1 41	05 П9 49	10 X 12	15 F10 <sup>x</sup> 15	20 ИП1 61
01 С/П 50	06 КИП9 Г9	11 ИП2 62	16 ÷ 13	21 ИП3 63
02 П2 42	07 ИП9 69	12 ХУ 14	17 ИП3 63	22 ИПВ 6L
03 ИПА 6—	08 ПЗ 43	13 — 11	18 + 10	23 X 12
04 ÷ 13	09 ИПА 6—	14 2 02	19 С/П 50	24 — 11
				25 С/П 50

## Инструкция к прг. 16

**Подготовка к работе:** ввести значения 14 и  $A_{CH_2}$  в регистры ПА и ПВ соответственно, В/0

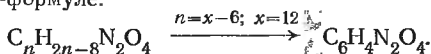
**Ввод исходных данных:** А С/П М

**Вычисления по программе:** С/П  $x$ , у С/П  $i_A$

**Контрольный пример.** Относительная интенсивность изотопного пика  $[M+1]$  у соединения с молекулярным массовым числом 168 составляет 7,8 %. Тогда значение  $i_{(M+1)}$  равно:

$$В/0 \ 7,8 \ С/П \ 168 \ С/П \ 12 \ С/П \ - \ 6,024$$

По найденной величине, располагая при необходимости дополнительной информацией (например, о незначительной интенсивности изотопного пика  $[M+2]$ ), по специальным таблицам гомологических инкрементов интенсивностей изотопных пиков [30] можно установить одну или несколько альтернативных общих брутто-формул анализируемого соединения. Пользуясь однозначным соотношением между числом  $n$  атомов углерода в молекуле и параметрами  $x$  молекулярных ионов для каждой из них осуществляется переход к конкретной брутто-формуле:



Для вычисления гомологических инкрементов «дефектов» массы при интерпретации данных масс-спектрометрии высокого разрешения удобнее пользоваться специальной модификацией этой программы, исходными данными в которой служат только значения молекулярных масс, определенные с точностью не менее трех значащих цифр после запятой.

### Программа 17. Расчет гомологических инкрементов «дефектов» массы

00 П5 45	08 П6 46	16 ИП6 66	24 X 12	32 + 10
01 0 00	09 ИП5 65	17 ИПА 6—	25 ИП6 66	33 С/П 50
02 , 0—	10 ХУ 14	18 ÷ 13	26 ХУ 14	34 ИП7 67
03 4 04	11 — 11	19 П9 49	27 — 11	35 ИП3 63
04 + 10	12 3 03	20 КИП9 Г9	28 2 02	36 ИПВ 6L
05 П9 49	13 F10 <sup>x</sup> 15	21 ИП9 69	29 F10 <sup>x</sup> 15	37 X 12
06 КИП9 Г9	14 X 12	22 П3 43	30 ÷ 13	38 — 11
07 ИП9 69	15 П7 47	23 ИПА 6—	31 ИП3 63	39 С/П 50

## Инструкция к прг. 17

**Подготовка к работе:** ввести значения 14 и 15,65 в регистры ПА и ПВ соответственно, В/0

**Ввод исходных данных:** М

**Вычисления по программе:** С/П  $x$ , у С/П  $i_{\Delta M}$

**Контрольный пример.**  $M = 147,109$ .

**Ответ:**  $i_{\Delta M} = -47,5$ .

Используя классификационные таблицы гомологических инкрементов «дефектов» массы [30], по найденному значению  $i_{\Delta M}$  определяют общую брутто-формулу соединения  $C_n H_{2n-7} N$ , из которой с учетом соотношений  $n = x$ ;  $x = 10$  следует окончательный ответ:  $C_{10} H_{13} N$ .

## 2.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРУТТО-ФОРМУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ТОЧНОЙ МАССЕ

Одно из важнейших преимуществ масс-спектрометрии высокого разрешения состоит в регистрации масс молекулярных и осколочных ионов с точностью не менее трех значащих цифр после запятой (до 1 миллидальтона). Этим определяется возможность непосредственного расчета брутто-формул таких ионов. Лежащий в основе подобных вычислений алгоритм перебора возможных брутто-формул соединений, массы которых совпадают в пределах заданной погрешности с экспериментально найденными значениями массы, несложен, но при реализации на программируемых микрокалькуляторах требует весьма больших затрат времени. Один из вариантов подобного алгоритма описан в руководстве [6].

Приведенная программа 20 содержит 105 шагов и, вследствие этого, предназначена для моделей МК-61, МК-52. Рациональное использование ее возможно для определения брутто-формул молекулярных ионов соединений с массами не более 150—200 (ограничивается временем вычислений до 20—30 мин), содержащих только четыре основных элемента-органогена (С, Н, N, О). Исходными данными являются величина «дефекта» массы и соответствующая молекулярному массовому числу гипотетическая «начальная» брутто-формула с максимально возможным числом атомов углерода. «Дефект» массы представляет собой разность между точной массой иона и его массовым числом [30] и при  $M \leq 500$  может быть вычислен как разность между точной массой и ближайшим к ней целым числом (выражается в тысячных долях а. е. м. — миллидальтонах). Его значение должно быть вычислено предварительно, например, с помощью следующей последовательности операций:

$$M \uparrow 2 \text{ F1/x} + \text{K [x]} \text{ M} - 3 \text{ F10}^x \times \Delta M$$

Молекулярное массовое число в диапазоне массовых чисел до 500 представляет собой округленное до ближайшего целого числа значение молекулярной массы, например:

$M = 46,042,$	$M = 46,$	$\Delta M = 42;$
$M = 150,987,$	$M = 151,$	$\Delta M = -13;$
$M = 180,063,$	$M = 180,$	$\Delta M = 63;$
$M = 195,972,$	$M = 196,$	$\Delta M = -28.$

При расчетах по программе 20 информация о молекулярном массовом числе вводится в калькулятор уже в преобразованном виде в форме гипотетической брутто-формулы частицы  $n_C^0 n_H^0 n_N^0 n_O^0$  с параметрами  $n_C^0 = \text{max}$ ,  $n_H^0 = M - 12n_C^0$  ( $0 \leq n_H^0 < 12$ ),  $n_O^0 = 0$ . Если исходное массовое число четное, то  $n_N^0 = 0$ , если нечетное,

то принимается  $n_N^0 = 1$ . Для определения  $n_C^0$  и  $n_H^0$  может быть использована следующая последовательность операций:

$$M \uparrow n_N^0 \uparrow 14 \times - \uparrow \uparrow 12 \div K[x] n_C^0 12 \times - n_H^0$$

Например:

$$M = 46, \quad n_N^0 = 0, \quad n_C^0 = 3, \quad n_H^0 = 10;$$

$$M = 151, \quad n_N^0 = 1, \quad n_C^0 = 11, \quad n_H^0 = 5;$$

$$M = 180, \quad n_N^0 = 0, \quad n_C^0 = 15, \quad n_H^0 = 0;$$

$$M = 196, \quad n_N^0 = 0, \quad n_C^0 = 16, \quad n_H^0 = 2.$$

Вычислениям по программе не препятствует тот факт, что полученные соотношения числа атомов могут не соответствовать правилам валентности (в первом из приведенных примеров). При аномально низком числе атомов водорода (два последних примера —  $M = 180$  и  $M = 196$ ) целесообразно сразу же переходить к формуле, содержащей на 1 атом углерода меньше и на 12 атомов водорода больше (соответственно,  $n_C^0 = 14$ ,  $n_H^0 = 12$  и  $n_C^0 = 15$ ,  $n_H^0 = 14$ ). Полученные значения  $n_C^0$ ,  $n_H^0$ ,  $n_N^0$  и  $n_O^0 = 0$  вводятся в регистры памяти А — Д соответственно.

Программа генерирует брутто-формулы соединений в соответствии с правилами валентности, начиная от исходной в порядке уменьшения числа атомов углерода от  $n_C^0$  до  $n_C = 0$ , и проверяет их на совпадение «дефектов» массы с экспериментально найденным значением. По мере вычислений на индикаторе высвечиваются последовательно уменьшающиеся числа, соответствующие текущим значениям  $n_C$ . В этом случае после появления очередного числа следует продолжить счет нажатием клавиши С/П. Появление на индикаторе числа  $\pi = 3,1415926$  означает, что найдена брутто-формула соединения, масса которого совпадает с экспериментально найденной в пределах заданной погрешности  $\pm 2$  миллидальтона (команда с адресом 16 в программе при необходимости может быть изменена). Соответствующие этой формуле значения  $n_C^0$ ,  $n_H^0$ ,  $n_N^0$  и  $n_O^0$  извлекаются из регистров памяти ПА — ПД с последующим продолжением вычислений командой С/П. Программа не рассчитана на выявление брутто-формул соединений, не содержащих углерода, следовательно, при появлении на индикаторе числа  $n_C = 0$  процедуру вычислений считают завершенной.

Программа может быть модифицирована для определения брутто-формул не только молекулярных, но и любых осколочных ионов. Для этого в регистр памяти ПЗ вместо числа 28 нужно ввести массовое число азота 14, в исходной брутто-формуле во всех случаях следует полагать  $n_N^0 = 0$  (число атомов водорода при этом может быть нечетным) и изменить команды в про-

грамме 20 по адресам 53, 76 и 77 на команды (коды) соответственно: 1 (01), КНОП (54) и КНОП (54).

**Программа 18. Определение брутто-формул органических соединений по точной массе**

00	ИПВ	6L	21	С/П	50	42	ИПВ	6L	63	93	93	84	—	11
01	ИП7	67	22	КИП6	Г6	43	+	10	64	$Fx < 0$	5C	85	С/П	50
02	X	12	23	ИПД	6Г	44	ПВ	4L	65	00	00	86	ПА	4—
03	ИПС	6C	24	1	01	45	ИПД	6Г	66	БП	51	87	ИПВ	6L
04	ИП8	68	25	+	10	46	ИП6	66	67	22	22	88	ИП2	62
05	X	12	26	ПД	4Г	47	—	11	68	ИП3	63	89	+	10
06	+	10	27	ИПВ	6L	48	ПД	4Г	69	ИП5	65	90	ПВ	4L
07	ИПД	6Г	28	ИП4	64	49	СХ	0Г	70	X	12	91	БП	51
08	ИП9	69	29	—	11	50	П6	46	71	ИПВ	6L	92	00	00
09	X	12	30	ПВ	4L	51	КИП5	Г5	72	+	10	93	ИПА	6—
10	+	10	31	$Fx \geq 0$	59	52	ИПС	6C	73	ПВ	4L	94	2	02
11	ИП0	60	32	39	39	53	2	02	74	ИПС	6C	95	X	12
12	—	11	33	ПП	53	54	+	10	75	ИП5	65	96	ИПВ	6L
13	$Fx < 0$	5C	34	93	93	55	ПС	4C	76	2	02	97	—	11
14	16	16	35	$Fx < 0$	5C	56	ИПВ	6L	77	X	12	98	ИПС	6C
15	/—/	0L	36	00	00	57	ИП3	63	78	—	11	99	+	10
16	2	02	37	БП	51	58	—	11	79	ПС	4C	—0	2	02
17	—	11	38	22	22	59	ПВ	4L	80	СХ	0Г	—1	+	10
18	$Fx < 0$	5C	39	ИП4	64	60	$Fx \geq 0$	59	81	П5	45	—2	2	02
19	22	22	40	ИП6	66	61	68	68	82	ИПА	6—	—3	÷	13
20	Fl	20	41	X	12	62	ПП	53	83	1	01	—4	B/0	52

**Инструкция к прг. 18**

*Подготовка к работе:* ввести «дефекты» массы Н, N и О (значения 7,825; 3,074; —5,085) в регистры П7, П8 и П9; массовые числа С, фрагмента N<sub>2</sub> и О (значения 12, 28 и 16)— в регистры П2, П3 и П4 соответственно, В/0.

*Ввод исходных данных:*  $\Delta M$  П0  $n_C^0$  ПА  $n_H^0$  ПВ  $n_N^0$  ПС  $n_O^0$  ПД  
*Вычисления по программе:* С/П  $n_C^0$  —1 С/П ... С/П 3,1415926  
 ИПА  $n_C$  ИПВ  $n_H$  ИПС  $n_N$  ИПД  $n_O$ ; для продолжения вычислений С/П ... 0

**Контрольные примеры.** 1.  $M = 88,027$ ;  $\Delta M = 27$ ,  $n_C^0 = 7$ ,  $n_H^0 = 4$ ,  $n_N^0 =$   
 $= n_O^0 = 0$ . *Ответ:* C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

2. Для быстрой проверки:  $M = 30,011$ : *Ответ:* CH<sub>2</sub>O.

3. Для модификации программы для брутто-формул любых ионов:  $M =$   
 $= 42,034$ . *Ответ:* C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N.

**2.10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРУТТО-ФОРМУЛ  
 УГЛЕВОДОРОДОВ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ  
 СОЕДИНЕНИЙ ПО ИНТЕНСИВНОСТЯМ  
 ИЗОТОПНЫХ ПИКОВ [M + 1]**

Определение брутто-формул органических соединений возможно не только по данным масс-спектрометрии высокого разрешения (см. программу 18), но и в простейших случаях на

основании интенсивностей изотопных пиков  $[M+1]$  в спектрах низкого разрешения. Их величины аддитивно складываются из соответствующих атомных инкрементов (С—1,12 %, Н—0,016 %, О—0,037 % и т. д.) [30]. У соединений, обладающих высоким сродством к протону (в первую очередь азотсодержащих) изотопные пики  $[M+1]$  часто оказываются заметно завышенными из-за перекрывания с сигналами протонированных молекулярных ионов  $[M+H]^+$ . По этой причине заключения о составе таких веществ оказываются ненадежными и наиболее рационально ограничиться определением брутто-формул соединений, содержащих только С, Н и О.

Исходными данными в программе 19 являются массовое число  $M$  молекулярных ионов и относительная интенсивность  $I_{M+1}$  изотопных пиков (в % от интенсивности пиков молекулярных ионов). После появления на индикаторе любого числа  $k$ , отличного от нуля ( $1 \leq k \leq n_c - 1$ ), следует установить содержимое регистров А—С, содержащих значения  $n_c$ ,  $n_n$  и  $n_o$  соответственно, после чего продолжить вычисления командой С/П. Появление нуля на индикаторе означает конец вычислений. Кроме того, символ «0» может также соответствовать определению брутто-формул некоторых простейших соединений, содержащих только один атом углерода (например, СО, СН<sub>2</sub>О, СН<sub>4</sub>, СО<sub>2</sub> и т. д.), однако на практике решение столь простых задач маловероятно.

**Программа 19. Определение брутто-формул  
С, Н, О-содержащих органических соединений  
по интенсивности изотопных пиков  $[M+1]$**

00	П7	47	20	×	12	40	1	01	60	44	44	80	ПВ	4L
01	ХУ	14	21	+	10	41	—	11	61	ИП6	66	81	ИПА	6—
02	П8	48	22	ИПС	6C	42	ПО	40	62	ИП2	62	82	ИПО	60
03	ИП1	61	23	ИП5	65	43	С/П	50	63	×	12	83	—	11
04	÷	13	24	×	12	44	КИП6	Г6	64	ИПВ	6L	84	FX < 0	5C
05	П9	49	25	+	10	45	ИПС	6C	65	+	10	85	15	15
06	КИП9	Г9	26	ИП7	67	46	1	01	66	ПВ	4L	86	0	00
07	ИП9	69	27	—	11	47	+	10	67	ИПС	6C	87	С/П	50
08	ПА	4—	28	FX < 0.5C		48	ПС	4C	68	ИП6	66	88	ИПА	6—
09	ИП1	61	29	31	31	49	ИПВ	6L	69	—	11	89	2	02
10	×	12	30	/—/	0L	50	ИП2	62	70	ПС	4C	90	×	12
11	ИП8	68	31	1	01	51	—	11	71	СХ	0Г	91	ИПВ	6L
12	ХУ	14	32	—	11	52	ПВ	4L	72	П6	46	92	—	11
13	—	11	33	FX < 0.5C		53	FX ≥ 0	59	73	ИПА	6—	93	2	02
14	ПВ	4L	34	44	44	54	61	61	74	1	01	94	+	10
15	ИПВ	6L	35	ПП	53	55	ПП	53	75	—	11	95	2	02
16	ИП4	64	36	88	88	56	88	88	76	ПА	4—	96	÷	13
17	×	12	37	FX ≥ 0.59		57	FX < 0.5C		77	ИПВ	6L	97	В/0	52
18	ИПА	6—	38	44	44	58	15	15	78	ИП1	61			
19	ИП3	63	39	ИПА	6—	59	БП	51	79	+	10			



В программе предусмотрены допустимые отклонения рассчитанных значений  $I_{M+1}$  от экспериментально измеренных в пределах  $\pm 1\%$ .

Следует иметь в виду, что данный метод установления брутто-формулы приводит к правильным результатам только при относительно большой интенсивности пиков молекулярных ионов (не менее  $1\%$  суммарного ионного тока).

### Инструкция к прг. 19

*Подготовка к работе:* ввести 12 и 16 (массовые числа С и О) в регистры П1 и П2 соответственно, инкременты интенсивностей изотопных пиков  $[M+1]$  1,12; 0,016; 0,037 (С, Н и О) — в регистры ПЗ, П4 и П5, СХ П0 ПС В/О

*Ввод исходных данных:*  $M \uparrow I_{M+1}$

*Вычисления по программе:* С/П  $k$  ИПА  $n_c$  ИПВ  $n_n$  ИПС  $n_o$ ; для продолжения вычислений С/П ... 0

**Замечание.** Если вычисления по данной программе прерываются до появления нуля на индикаторе, то при переходе к следующей задаче необходимо дополнительно ввести нуль в регистр П6 (СХ П0 П6 ПС).

**Контрольный пример.**  $M = 98$ ,  $I_{M+1} = 5,8$ .

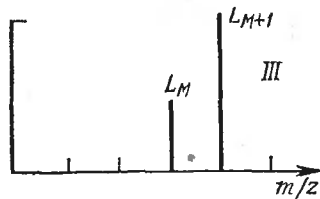
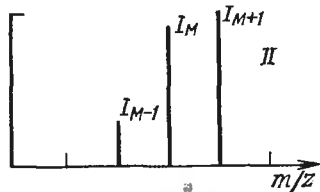
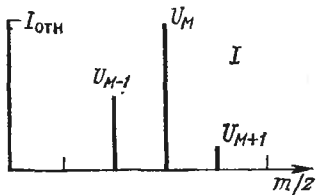
**Ответ:**  $C_5H_8O_2$ .

## 2.11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИЗОТОПНОЙ МЕТКИ ПО ИНТЕНСИВНОСТЯМ СИГНАЛОВ В МАСС-СПЕКТРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Расчет массовой доли (%) органического соединения, меченого стабильным тяжелым изотопом одного из элементов-органогенов ( $^2H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$  и др.), по интенсивностям сигналов различных ионов в масс-спектре, используется при исследовании механизмов органических реакций и лежит в основе одного из наиболее точных методов количественного масс-спектрометрического анализа — метода изотопного разбавления [31]. Рассматриваемый ниже алгоритм расчетов и программа 20 предназначены для чаще всего встречающегося простейшего случая, когда массовое число меченого тяжелым изотопом соединения отличается от немеченого на единицу за счет присутствия только одного атома какого-либо из изотопов —  $^2H$ ,  $^{13}C$  или  $^{15}N$ .

Принцип вычислений иллюстрирует рисунок. Исходными данными являются интенсивности пиков с массовыми числами  $M-1$ ,  $M$  и  $M+1$  в спектре немеченого препарата с природным содержанием соответствующих изотопов ( $^2H$  —  $0,016\%$ ,  $^{13}C$  —  $1,108\%$ ,  $^{15}N$  —  $0,365\%$ ), обозначаемые в дальнейшем  $U_{M-1}$ ,  $U_M$  и  $U_{M+1}$ , и интенсивности пиков с массовыми числами  $M$  и  $M+1$  в спектре анализируемого образца, содержащего  $G\%$  тяжелого изотопа (обозначаются  $I_M$  и  $I_{M+1}$ ). Известно также содержание тяжелого изотопа в меченом препарате  $A\%$ , но данные об

Графическая иллюстрация соотношения интенсивностей пиков в спектрах соединений с природным содержанием тяжелого изотопа ( $I$ ), соединений, содержащих 100 % этого изотопа ( $II$ ), и их смеси в реальном анализируемом образце ( $III$ )  
 $m/z$  — массовые числа ионов



интенсивностях сигналов в его масс-спектре не требуются для расчетов. Интенсивности сигналов в спектре анализируемого образца можно представить как суперпозицию интенсивностей сигналов спектров соединений, содержащего 100 % только легкого изотопа и 100 % тяжелого (обозначаются в дальнейшем  $L_M$  и  $L_{M+1}$ ). Для получения соответствующих данных для образца, содержащего один легкий изотоп, все значения  $U$  необходимо привести к так называемому моноизотопному виду:

$$U'_{M-1} = U_{M-1}, \quad U'_M = U_M - yU_{M-1}, \\ U'_{M+1} = U_{M+1} - yU_M.$$

где  $y$  — природное содержание рассматриваемого изотопа.

$$I_M = U'_M (1 - G) + L_M G,$$

$$I_{M+1} = U'_{M+1} (1 - G) + L_{M+1} G.$$

Из последних двух соотношений с учетом  $L_M = U'_{M-1}$ ,  $L_{M+1} = U'_{M+1}$  получаем два выражения для абсолютного содержания тяжелого изотопа в анализируемом образце:

$$G_1 = \frac{I_M - U'_M}{U_{M-1} - U'_M} = \frac{I_M - U_M + yU_{M-1}}{(1 + y)U_{M-1} - U_M},$$

$$G_2 = \frac{I_{M+1} - U'_{M+1}}{U'_M - U'_{M+1}} = \frac{I_{M+1} - U_{M+1} + yU_M}{(1 + y)U_M - U_{M+1} - yU_{M-1}}.$$

Теоретически оба значения  $G$  должны быть одинаковыми, однако из-за экспериментальных погрешностей определения интенсивностей сигналов в масс-спектрах они могут несколько отличаться, поэтому в дальнейших расчетах используется их среднее  $G = (G_1 + G_2)/2$ . При анализе соединений, содержащих дейтерий, значение  $G_1$  использовать нельзя и следует принять  $G = G_2$ .

Поскольку образец, содержащий  $G$  % тяжелого изотопа, получен из немеченого препарата, содержащего  $y$  % данного изотопа, и меченого препарата ( $A$  %), то массовая доля (%) вто-

рого из них составляет:

$$x = \frac{G - y}{A - y} \cdot 100.$$

Программа 20 предназначена для расчета величин  $G$  и  $x(\%)$  и позволяет контролировать различия в значениях  $G_1$  и  $G_2$ .

**Программа 20. Расчет содержания изотопной метки**

00	↑	0E	14	С/П	50	28	+	10	42	ИПВ	6L	56	2	02
01	2	02	15	П5	45	29	×	12	43	×	12	57	÷	13
02	F10*	15	16	С/П	50	30	ИП5	65	44	—	11	58	С/П	50
03	П9	49	17	П6	46	31	—	11	45	ИП3	63	59	ИПВ	6L
04	÷	13	18	С/П	50	32	ИП3	63	46	ИПВ	6L	60	—	11
05	ПВ	4L	19	ИП5	65	33	ИПВ	6L	47	1	01	61	ИПА	6—
06	С/П	50	20	—	11	34	×	12	48	+	10	62	ИПВ	6L
07	ИП9	69	21	ИП4	64	35	—	11	49	×	12	63	—	11
08	÷	13	22	ИПВ	6L	36	÷	13	50	ИП4	64	64	÷	13
09	ПА	4—	23	×	12	37	П2	42	51	—	11	65	ИП9	69
10	С/П	50	24	+	10	38	ИП6	66	52	÷	13	66	×	12
11	П3	43	25	ИП4	64	39	ИП4	64	53	П1	41	67	С/П	50
12	С/П	50	26	ИПВ	6L	40	—	11	54	ИП2	62	68	БП	51
13	П4	44	27	1	01	41	ИП3	63	55	+	10	69	11	11

### Инструкция к прг. 20

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:*  $y$  С/П  $A$  С/П  $U_{M-1}$  С/П  $U_M$  С/П  $U_{M+1}$   
С/П  $I_M$  С/П  $I_{M+1}$

*Вычисления по программе:* С/П  $G$  С/П  $x$

**З а м е ч а н и е.** Для дейтеропроизводных используется последовательность команд: С/П  $G$  ИП2 С/П  $x$

**Контрольный пример.** Интенсивности (%) пиков в спектре меченого и немеченого образцов  $CH_3CN$  при энергии ионизации 70 эВ составляют:

	$CH_3CN$	$CH_3C^{15}N$
$m/z$ 40 ( $M - 1$ )	48,8	
$m/z$ 41 ( $M$ )	100	54,1
$m/z$ 42 ( $M + 1$ )	7,7	100

$y = 0,365 \%$ ,  $A = 95,7 \%$ .

*Ответ:*  $G = 0,95251545$ ,  $x = 99,5296 \%$ .

## 3. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ

### 3.1. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ПО ПОЛНЫМ ДАННЫМ О ФАЗОВОМ РАВНОВЕСИИ

Если паровая фаза подчиняется законам идеальных газовых смесей, а давление насыщенных паров индивидуальных веществ как функция температуры кипения описывается уравнением Антуана, коэффициенты активности компонентов  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$

определяются выражениями [28]:

$$\gamma_1 = \frac{P y}{x P_1^0} = \frac{P y}{x \exp [(\ln 10) (A_1 - B_1 / (C_1 + t))]},$$

$$\gamma_2 = \frac{P (1 - y)}{(1 - x) P_2^0} = \frac{P (1 - y)}{(1 - x) \exp [(\ln 10) (A_2 - B_2 / (C_2 + t))]}.$$

Здесь  $P$  — давление сосуществования фаз при температуре кипения  $t$  (°C);  $x$  и  $y$  — молярные доли компонента 1 в сосуществующих жидкой и газовой смесях соответственно;  $P_i^0$  — давление насыщенного пара компонента  $i$  при температуре кипения  $t$  ( $i = 1$  и  $2$ );  $A_i$ ,  $B_i$  и  $C_i$  — коэффициенты уравнения Антуана компонента  $i$  ( $i = 1$  и  $2$ ).

**Программа 21. Расчет коэффициентов активности компонентов бинарной смеси по полным данным о равновесии жидкость — пар**

00 —	11	08 ИПЗ 63	16 ×	12	24 ÷	13	32 —	11
01 ХУ	14	09 ИПД 6Г	17 ИП8 68	25 ИП4 64	33 ИПО 60			
02 ↑	0Е	10 +	18 ÷	13	26 ПП 53	34 ×	12	
03 1	01	11 ÷	19 ПА 4—	27 32 32	35 Fe <sup>x</sup> 16			
04 —	11	12 ИП1 61	20 ИП5 65	28 ИПС 6С	36 ИП7 67			
05 ÷	13	13 ПП 53	21 ИП6 66	29 ×	12	37 ×	12	
06 ПС	4С	14 32 32	22 ИПД 6Г	30 ПВ 4L	38 В/0 52			
07 ИП2 62	15 ИП9 69	23 +	10	31 С/П 50				

### Инструкция к прг. 21

*Подготовка к работе:* ввести значения  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ ,  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  и  $\ln 10$  в регистры 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 0 соответственно.

*Ввод исходных данных:*  $P$  П7  $t$  ПД  $x$  П8  $y$  П9 ↑ 1

*Запуск программы и результат:* В/0 С/П  $\gamma_2$  ((ИПВ)) ИПА  $\gamma_1$

**Контрольный пример.**  $A_1 = 7,10088$ ,  $B_1 = 1239,67$ ,  $C_1 = 232,565$ ,  $A_2 = 7,87863$ ,  $B_2 = 1473,11$ ,  $C_2 = 230$ ,  $P = 760$ .

Исходные данные			Результаты расчета	
$x$	$y$	$t$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
0,04	0,102	63,0	2,4027688	1,0020004
0,52	0,607	53,8	1,5000465	1,2764311
0,97	0,875	57,9	1,0070494	5,4791644

### 3.2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ ВИЛЬСОНА

Концентрационная зависимость коэффициентов активности  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  компонентов 1 и 2 двухкомпонентной системы согласно уравнению Вильсона имеет следующий вид [33]:

$$\ln \gamma_i = -\ln (x_i + x_j \Lambda_{ij}) + x_j \left[ \frac{\Lambda_{ij}}{x_i + x_j \Lambda_{ij}} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + x_i \Lambda_{ji}} \right]. \quad (1)$$

Здесь  $x_1$  и  $x_2$  — молярные доли компонентов 1 и 2 в жидкой фазе ( $x_1 + x_2 = 1$ );  $\Lambda_{12}$  и  $\Lambda_{21}$  — параметры уравнения.

При наличии экспериментально определенных значений  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  для какого-либо одного значения  $x_1$  уравнения (1) для определения параметров  $\Lambda_{12}$  и  $\Lambda_{21}$  можно преобразовать следующим образом:

$$\Lambda_{ij} = \frac{x_i (-\varphi(\Lambda_{ji}) + \Lambda_{ji}/(x_i \Lambda_{ji} + x_j))}{1 + x_j \varphi(\Lambda_{ji}) - x_j \Lambda_{ji}/(x_i \Lambda_{ji} + x_j)} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} = \varphi(\Lambda_{12}) = \frac{1}{x_2} \ln [\gamma_1 (x_1 + \Lambda_{12}x_2)] = \\ &= -\varphi(\Lambda_{21}) = -\frac{1}{x_1} \ln [\gamma_2 (x_1 \Lambda_{21} + x_2)]. \end{aligned} \quad (3)$$

## Программа 22. Вычисление параметров уравнения Вильсона

00	ПД	4Г	20	17	17	40	ИП1	61	60	ИП4	64	80	—	11
01	1	01	21	ИПС	6С	41	ИП6	66	61	ИП7	67	81	÷	13
02	3	03	22	↑	0Е	42	×	12	62	×	12	82	ПС	4С
03	ПО	40	23	ИП2	62	43	+	10	63	F ln	18	83	В/0	52
04	ХУ	14	24	×	12	44	ИП1	61	64	ИП1	61	84	1	01
05	С/П	50	25	ИП1	61	45	ИПС	6С	65	÷	13	85	ИПД	6Г
06	КПО	LO	26	+	10	46	×	12	66	П8	48	86	—	11
07	БП	51	27	П5	45	47	ИП5	65	67	—	11	87	ИПС	6С
08	05	05	28	÷	13	48	÷	13	68	ИП1	61	88	F ln	18
09	ПО	40	29	ИП3	63	49	—	11	69	×	12	89	—	11
10	ПП	53	30	ИП5	65	50	÷	13	70	1	01	90	С/П	50
11	21	21	31	×	12	51	ПД	4Г	71	ИП2	62	91	1	01
12	FL0	5Г	32	F ln	18	52	ИПД	6Г	72	ИП8	68	92	ИПС	6С
13	10	10	33	ИП2	62	53	ИП1	61	73	×	12	93	—	11
14	1	01	34	÷	13	54	ИПД	6Г	74	+	10	94	ИПД	6Г
15	4	04	35	П6	46	55	×	12	75	ИП2	62	95	F ln	18
16	ПО	40	36	—	11	56	ИП2	62	76	ИПД	6Г	96	—	11
17	КИПО	ГО	37	ИП2	62	57	+	10	77	×	12	97	С/П	50
18	С/П	50	38	×	12	58	П7	47	78	ИП7	67			
19	БП	51	39	1	01	59	÷	13	79	÷	13			

## Инструкция к прг. 22

**Подготовка к работе:** задать значения начальных приближений  $\Lambda_{12}^0$  и  $\Lambda_{21}^0$  параметров  $\Lambda_{12}$  и  $\Lambda_{21}$  и целого положительного числа  $m$  — числа итераций; ввести значения  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  в регистры 1, 2, 3, 4 соответственно.

**Ввод исходных данных:** В/0  $\Lambda_{21}^0$  С/П  $\Lambda_{12}^0$  С/П  $m$  БП 09

**Пуск программы и результат:** С/П  $\Lambda_{21}$  ((ИПД)) С/П  $\Lambda_{12}$  ((ИПС))

**Замечание.** После определения параметров  $\Lambda_{21}$  и  $\Lambda_{12}$ , находящихся в регистрах Д и С соответственно, можно рассчитать значения предельных

коэффициентов активности компонентов  $\gamma_1^\infty = \gamma_1(x_1=0)$  и  $\gamma_2^\infty = \gamma_2(x_1=1)$ . Для этого выполняются операции:

$$\text{БП 84 С/П } \ln \gamma_1^\infty \text{ Fe}^x \gamma_1^\infty$$

$$\text{БП 91 С/П } \ln \gamma_2^\infty \text{ Fe}^x \gamma_2^\infty$$

**Контрольный пример.** Система ацетон (1) — вода (2);  $x_1 = 0,6$ ;  $x_2 = 0,4$ ;  $\gamma_1 = 1,2832284$ ;  $\gamma_2 = 2,0227531$ .

Исходные данные			Результат расчета			
$\Lambda_{21}^0$	$\Lambda_{12}^0$	$m$	$\Lambda_{21}$	$\Lambda_{12}$	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$
0,5	0,5	5	0,42269767	0,11730197	15,184969	5,7190115
2	2	5	0,42269574	0,11730273	15,184899	5,7190348

**З а м е ч а н и я.** 1. В качестве исходных данных  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  могут быть использованы данные об азеотропном состоянии; в этом случае имеем:  $\gamma_i = P^a/P_i^0$ , где  $P^a$  — давление сосуществования фаз в азеотропе;  $P_i^0$  — давление насыщенных паров чистого компонента  $i$  при температуре кипения азеотропа.

2. При наличии данных о значениях предельных коэффициентов активности  $\gamma_1^\infty$  и  $\gamma_2^\infty$  можно получить два набора параметров с помощью мас-сивов:

$$1 \text{ П1 } 0 \text{ П2 } 1 \text{ ПЗ } \gamma_2^\infty \text{ П4} \quad \text{или}$$

$$0 \text{ П1 } 1 \text{ П2 } \gamma_1^\infty \text{ ПЗ } 1 \text{ П4}$$

Так как связь предельных коэффициентов активности с параметрами уравнения Вильсона характеризуется соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1^\infty &= 1 - \Lambda_{12} - \ln \Lambda_{21} \\ \ln \gamma_2^\infty &= 1 - \Lambda_{21} - \ln \Lambda_{12} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

они могут быть использованы для нахождения параметров (см. программу 23); в частности, из (4) можно составить функцию

$$W(\Lambda_{12}) = \{\gamma_2^\infty [1 - \ln(\Lambda_{12}\gamma_1^\infty)] - \exp(1 - \Lambda_{12})\}^2$$

и искать значение  $\Lambda_{12}^*$ , такое, что  $W(\Lambda_{12}^*) < W(\Lambda_{12} \neq \Lambda_{12}^*)$ , а затем из выражений (4) рассчитать

$$\Lambda_{21} = 1 - \ln(\Lambda_{12}^* \gamma_1^\infty), \quad (5)$$

**Программа 23. Расчет параметров уравнения Вильсона  
по значениям  $\gamma_i^\infty$**

00	ПС	4С	10	П1	41	20	—	11	30	ПД	4Г	40	×	12
01	—	11	11	ИПС	6С	21	$Fx \geq 0.59$		31	С/П	50	41	П5	45
02	П1	41	12	ИП1	61	22	06	06	32	ИПС	6С	42	1	01
03	9	09	13	—	11	23	$Fx = 0.5E$		33	ИП3	63	43	ИПС	6С
04	$F10^*$	15	14	ПС	4С	24	11	11	34	×	12	44	—	11
05	П2	42	15	ПП	53	25	ИПС	6С	35	$F \ln$	18	45	$Fe^*$	16
06	ИП1	61	16	32	32	26	С/П	50	36	/—/	0L	46	ИП5	65
07	3	03	17	ИП2	62	27	ИП5	65	37	1	01	47	—	11
08	÷	13	18	ХУ	14	28	ИП4	64	38	+	10	48	$Fx^2$	22
09	/—/	0L	19	П2	42	29	÷	13	39	ИП4	64	49	В/0	52

### Инструкция к прг. 23

**Подготовка к работе:** выбрать интервал значения  $\Lambda'_{12}$ ,  $\Lambda''_{12}$  величины  $\Lambda_{12}$  и ввести значения  $\gamma_1^\infty$  и  $\gamma_2^\infty$  в регистры 3 и 4:  $\gamma_1^\infty$  ПЗ  $\gamma_2^\infty$  П4

**Ввод исходных данных:**  $\Lambda''_{12} \uparrow \Lambda'_{12}$  В/0

**Пуск программы и результат:** С/П  $\Lambda_{12}^*$  ((ИПС)) С/П  $\Lambda_{21}$  ((ИПД)) ИП2  $W(\Lambda_{12}^*)$

**Контрольный пример.** Тот же, что и к программе 22;  $\gamma_1^\infty = 15,185$ ,  $\gamma_2^\infty = 5.719$ .

Исходные данные		Результаты расчета		
$\Lambda'_{12}$	$\Lambda''_{12}$	$\Lambda_{12}^*$	$\Lambda_{21}$	$W(\Lambda_{12}^*)$
0,1	0,5	0,11730161	0,4226987	$4 \cdot 10^{-14}$
10	20	0,1173016	0,42269889	$8,1 \cdot 10^{-13}$

### 3.3. РАСЧЕТ СОСТАВА И ДАВЛЕНИЯ ПАРА БИНАРНОГО АЗЕОТРОПА ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ ВИЛЬСОНА

Расчет основан на нахождении значения  $x_1$ , дающего минимум функции  $W = (P_2^0 \gamma_2 / P_1^0 \gamma_1 - 1)^2$ ; концентрационная зависимость коэффициентов активности  $\gamma_i$  характеризуется уравнением (1)—см. разд. 3.2, а температурная зависимость  $P_i^0$ —уравнением Антуана.

**Программа 24. Применение уравнения Вильсона  
для расчета азеотропных свойств**

00	П1	41	20	—	11	40	—	11	59	ИП1	61	78	+	10
01	—	11	21	$Fx \geq 0$	59	41	ИП1	61	60	×	12	79	÷	13
02	П0	40	22	06	06	42	×	12	61	ИП6	66	80	—	11
03	9	09	23	$Fx = 0$	5E	43	1	01	62	F ln	18	81	$F10^x$	15
04	$F10^x$	15	24	11	11	44	+	10	63	+	10	82	С/П	50
05	П2	42	25	ИП1	61	45	П6	46	64	/—/	0L	83	ИП3	63
06	ИП0	60	26	С/П	50	46	÷	13	65	$Fe^x$	16	84	ИПА	6—
07	3	03	27	ИПС	6C	47	—	11	66	П4	44	85	×	12
08	÷	13	28	1	01	48	П9	49	67	ИПВ	6L	86	ИП1	61
09	/—/	0L	29	ИПС	6C	49	1	01	68	×	12	87	×	12
10	П0	40	30	—	11	50	ИП1	61	69	ИПА	6—	88	1	01
11	ИП1	61	31	ИП1	61	51	—	11	70	÷	13	89	ИП1	61
12	ИП0	60	32	×	12	52	×	12	71	ИП3	63	90	—	11
13	—	11	33	ИПС	6C	53	ИП5	65	72	÷	13	91	ИП4	64
14	П1	41	34	+	10	54	F ln	18	73	1	01	92	×	12
15	ПП	53	35	П5	45	55	—	11	74	—	11	93	ИПВ	6L
16	27	27	36	÷	13	56	$Fe^x$	16	75	$Fx^2$	22	94	×	12
17	ИП2	62	37	ИПД	6Г	57	П3	43	76	В/0	52	95	+	10
18	ХУ	14	38	ИПД	6Г	58	ИП9	69	77	ИП8	68	96	С/П	50
19	П2	42	39	1	01									

### Инструкция к прг. 24

*Подготовка к работе:* 1)  $t$  П8  $\Lambda_{12}$  ПС  $\Lambda_{21}$  ПД  $P_1^0$  ПА  $P_2^0$  ПВ

2) если  $P_1^0$  и  $P_2^0$  отсутствуют, но имеются константы уравнения Антуана  $A_1, B_1, C_1$  и  $A_2, B_2, C_2$  для их определения, выполнить:  $A_1 \uparrow B_1 \uparrow C_1$  БП 77 С/П ПА  $A_2 \uparrow B_2 \uparrow C_2$  БП 77 С/П ПВ

3) выбрать значения  $x'_1$  и  $x''_1$  для интервала искомой величины  $x_1$ .

*Ввод исходных данных:*  $x''_1 \uparrow x'_1$  В/0

*Пуск программы и результат:* С/П  $x_1$  ((ИП1)) ИП2  $W$  БП 83 С/П  $P$

**Контрольный пример.** Система этанол (1) — изеооктан (2) [33], 50 °С,  $P_1^0 = 220,94$  и  $P_2^0 = 146,47$  мм рт. ст.,  $\Lambda_{12} = 0,0765$ ,  $\Lambda_{21} = 0,2506$ ;  $x'_1 = 0,5$ ,  $x''_1 = 0,8$ . (Продолжительность работы около 26 мин.)

*Ответ:*  $x_1 = 0,58367573$ ,  $P = 314,02353$ ,  $W = 4 \cdot 10^{-14}$ .

### 3.4. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР ПО СВОЙСТВАМ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ ВАН-ЛААРА

В бинарном азеотропе, характеризующимся молярной долей первого компонента  $x_1^a$ , давлением пара  $P^a$  и температурой кипения  $T^a$ , коэффициенты активности компонентов, как известно, рассчитываются по формуле:

$$\gamma_i^a = P^a / P_i^0(T^a), \quad i = 1, 2.$$



Здесь  $P_i^0(T^a)$  — давление насыщенных паров чистого компонента  $i$  при температуре кипения  $T^a$ , определяющееся, например, по уравнению Антуана:

$$\lg P_i^0 = A_i - \frac{B_i}{C_i + t},$$

где  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  — коэффициенты уравнения Антуана для  $i$ -го компонента;  $t$  — температура кипения, в °C.

Согласно уравнению Ван-Лаара коэффициенты активности  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  как функция состава раствора  $x_1$  описываются двухпараметрической зависимостью:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A/[1 + Ax_1/(B(1 - x_1))]^2, \\ \ln \gamma_2 &= B/[1 + B(1 - x_1)/(Ax_1)]^2. \end{aligned} \quad (1)$$

Параметры  $A$  и  $B$  могут быть определены из азеотропных данных  $x_1^a$ ,  $P^a$  и  $T^a$  по формулам:

$$\begin{aligned} A &= [1 + (1 - x_1^a) \lg \gamma_2^a / (x_1^a \ln \gamma_1^a)]^2 \ln \gamma_1^a, \\ B &= [1 + x_1^a \ln \gamma_1^a / ((1 - x_1^a) \ln \gamma_2^a)]^2 \ln \gamma_2^a. \end{aligned} \quad (2)$$

Таким образом расчет равновесия жидкость — пар сводится:

- 1) к нахождению параметров  $A$  и  $B$  по азеотропным данным с учетом (или, если известны значения  $P_i^0(T^a)$ , без учета) уравнений Антуана;

- 2) к расчету для заданного состава раствора  $x_1$  значений  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  по уравнениям (1);

- 3) к расчету состава идеальной паровой фазы  $y_1$  — молярной доли первого компонента в паровой фазе по формуле:

$$y_1 = P_1^0(T^a) x_1 \gamma_1 / [P_1^0(T^a) x_1 \gamma_1 + P_2^0(T^a) (1 - x_1) \gamma_2],$$

и давления насыщенного пара:

$$P = P_1^0(T^a) x_1 \gamma_1 + P_2^0(T^a) (1 - x_1) \gamma_2.$$

#### Программа 25. Применение уравнения Ван-Лаара

00	ИП0	60	17	ИП3	63	33	+	10	49	÷	13	65	+	10
01	+	10	18	×	12	34	$Fx^2$	22	50	П6	46	66	$Fx^2$	22
02	÷	13	19	1	01	35	ИП8	68	51	1	01	67	÷	13
03	—	11	20	ИП3	63	36	×	12	52	+	10	68	$Fe^x$	16
04	F10*	15	21	—	11	37	ПА	4—	53	$Fx^2$	22	69	1	01
05	C/П	50	22	÷	13	38	C/П	50	54	÷	13	70	ИП3	63
06	П9	49	23	П6	46	39	П3	43	55	$Fe^x$	16	71	—	11
07	ИП1	61	24	1	01	40	ИПА	6—	56	ИП3	63	72	×	12
08	÷	13	25	+	10	41	↑	0E	57	×	12	73	ИП2	62
09	F ln	18	26	$Fx^2$	22	42	ИПВ	6L	58	ИП1	61	74	×	12
10	П8	48	27	ИП7	67	43	÷	13	59	×	12	75	+	10
11	ИП9	69	28	×	12	44	ИП3	63	60	П8	48	76	П9	49
12	ИП2	62	29	ПВ	4L	45	×	12	61	ИПВ	6L	77	ИП8	68
13	÷	13	30	ИП6	66	46	1	01	62	ИП6	66	78	XY	14
14	F ln	18	31	F1/x	23	47	ИП3	63	63	F1/x	23	79	÷	13
15	П7	47	32	1	01	48	—	11	64	1	01	80	C/П	50
16	÷	13												

## Инструкция к прг. 25

Подготовка к работе: 1)  $t$  П0  $P_1^0$  П1  $P_2^0$  П2  $x_1^a$  П3

2) если  $P_1^0$  и  $P_2^0$  отсутствуют, но имеются константы уравнения Антуана  $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2$ , для их определения выполнить:  $A_1 \uparrow B_1 \uparrow C_1$  В/0 С/П  $P_1^0$  П1  $A_2 \uparrow B_2 \uparrow C_2$  В/0 С/П  $P_2^0$  П2

Ввод исходных данных:  $P^a$  БП 06 С/П А ((ИПА)) ИПВ В

Пуск программы и результат:  $x_1$  БП 39 С/П  $y_1$  ИП9 Р

Контрольный пример. Система этанол (1) — изоктан (2) [33]; 50 °С;  $P_1^0 = 220,94$  и  $P_2^0 = 146,47$  мм рт. ст.;  $x_1^a = 0,5941$ ;  $P^a = 318,8$  мм рт. ст.

Результаты расчета:  $A = 2,1994491$ ;  $B = 2,2214535$

Задано	Рассчитано	
$x_1$	$y_1$	$P$
0,4	0,61123715	321,17442
0,5941	0,59409998	318,79999
0,8	0,61554853	313,99534

## 4. ФАЗОВЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

### 4.1. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ ПО УРАВНЕНИЮ ВИЛЬСОНА

Концентрационная зависимость коэффициентов активности  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  компонентов тройного раствора согласно уравнению Вильсона характеризуется соотношением:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln [x_i + x_j \Lambda_{ij} + x_k \Lambda_{ik}] - \frac{x_i}{x_i + x_j \Lambda_{ij} + x_k \Lambda_{ik}} - \frac{x_j \Lambda_{ji}}{x_i \Lambda_{ji} + x_j + x_k \Lambda_{jk}} - \frac{x_k \Lambda_{ki}}{x_i \Lambda_{ki} + x_j \Lambda_{kj} + x_k}$$

Здесь  $x_1, x_2$  и  $x_3$  — молярные доли компонентов 1, 2 и 3 соответственно ( $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ );  $\Lambda_{ij}$  — параметры;  $i, j, k = 1, 2, 3$ ;  $i \neq j \neq k$ .

## Инструкция к прг. 26

Подготовка к работе:  $\Lambda_{12}$  П4  $\Lambda_{13}$  П5  $\Lambda_{21}$  П6  $\Lambda_{23}$  П7  $\Lambda_{31}$  П8  $\Lambda_{32}$  П9

Ввод исходных данных:  $x_1$  П1  $x_2$  П2

Пуск программы и результат: 1 ИП1 — ИП2 — В/0 С/П  $\gamma_1$  С/П  $\gamma_2$  С/П  $\gamma_3$

Для вычисления избыточной энергии Гиббса

$$g^E = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 + x_3 \ln \gamma_3$$

выполнить команды:

ИП1 ИПА  $F \ln \times$  ИП2 ИПВ  $F \ln \times +$   
ИП3 ИПС  $F \ln \times + / - / g^E$

00	ПЗ	43	20	ИП6	66	40	ИП1	61	60	ИП4	64	80	×	12
01	ИП5	65	21	×	12	41	ИП8	68	61	ПП	53	81	—	11
02	×	12	22	ИП1	61	42	×	12	62	88	88	82	ИП3	63
03	ИП1	61	23	ИП6	66	43	ИП2	62	63	—	11	83	ИПС	6С
04	+	10	24	×	12	44	ИП9	69	64	ИП3	63	84	÷	13
05	ИП2	62	25	ИП2	62	45	×	12	65	ИП9	69	85	—	11
06	ИП4	64	26	+	10	46	+	10	66	×	12	86	Fe <sup>x</sup>	16
07	×	12	27	ИП3	63	47	ИП3	63	67	ИПС	6С	87	С/П	50
08	+	10	28	ИП7	67	48	+	10	68	÷	13	88	ИП1	61
09	ПА	4—	29	×	12	49	ПС	4С	69	—	11	89	×	12
10	F ln	18	30	+	10	50	÷	13	70	Fe <sup>x</sup>	16	90	ИПА	6—
11	/—/	0L	31	ПВ	4L	51	/—/	0L	71	С/П	50	91	÷	13
12	1	01	32	÷	13	52	ИП0	60	72	1	01	92	—	11
13	+	10	33	/—/	0L	53	+	10	73	ИПС	6С	93	ИП2	62
14	ИП1	61	34	ИП0	60	54	Fe <sup>x</sup>	16	74	F ln	18	94	ИПВ	6L
15	ИПА	6—	35	+	10	55	С/П	50	75	—	11	95	÷	13
16	÷	13	36	П0	40	56	1	01	76	ИП5	65	96	В/0	52
17	—	11	37	ИП3	63	57	ИПВ	6L	77	ПП	53			
18	П0	40	38	ИП8	68	58	F ln	18	78	88	88			
19	ИП2	62	39	×	12	59	—	11	79	ИП7	67			

**Контрольный пример.** Система ацетон (1) — метилацетат (2) — метанол (3);  $t = 50^\circ\text{C}$ ;  $\Lambda_{12} = 0,5781$ ;  $\Lambda_{13} = 0,6917$ ;  $\Lambda_{21} = 1,3654$ ;  $\Lambda_{23} = 0,6370$ ;  $\Lambda_{31} = 0,7681$ ;  $\Lambda_{32} = 0,4871$ ;  $x_1 = 0,6$ ,  $x = 0,2$ .  
 Результаты расчета:  $\gamma_1 = 1,0146211$ ;  $\gamma_2 = 1,1665938$ ;  $\gamma_3 = 1,5156522$ ;  $g^E = 0,12269594$ .

## 4.2. РАСЧЕТ СОСТАВА ТРОЙНОГО АЗЕОТРОПА ПО МЕТОДУ ХААЗЕ

Этот метод может быть использован для трехкомпонентных смесей, если во всех бинарных подсистемах образуется азеотроп. Тогда из данных об азеотропных составах бинарных систем и давлений насыщенного пара чистых компонентов для изотермических условий могут быть рассчитаны молярные доли компонентов 1 и 2 ( $x_1^a$  и  $x_2^a$ ) в тройном азеотропе и давление пара  $P^a$  над ним по формулам [34]:

$$x_1^a = \frac{4A_{13}A_{23}x_1^{13} + 2A_{23}(A_{12} - A_{13} - A_{23})x_2^{23}}{4A_{13}A_{23} - (A_{12} - A_{13} - A_{23})^2},$$

$$x_2^a = \frac{4A_{13}A_{23}x_2^{23} + 2A_{13}(A_{12} - A_{13} - A_{23})x_1^{13}}{4A_{13}A_{23} - (A_{12} - A_{13} - A_{23})^2},$$

$$P^a = P_3^0 \exp [A_{13}(x_1^a)^2 + A_{23}(x_2^a)^2 - (A_{12} - A_{13} - A_{23})x_1^a x_2^a].$$

Здесь  $x_i^{ik}$  — молярная доля компонента  $i$  в бинарном азеотропе, образованном компонентами  $i$  и  $k$  ( $i \neq k$ ;  $i, k = 1, 2, 3$ );  $P_3^0$  — давление насыщенного пара чистого компонента 3 при изучаемой температуре кипения (оно может быть определено экспериментально эбуллиометрически или рассчитано по уравнению Антуана, если известны его константы); аналогичный смысл имеют величины  $P_1^0$  и  $P_2^0$ ;  $A_{12}$ ,  $A_{13}$  и  $A_{23}$  — которые рассчитывают из соот-

ношений:

$$A_{12} = \frac{\ln(P_1^0/P_2^0)}{2x_1^{12} - 1}; \quad A_{13} = \frac{\ln(P_1^0/P_3^0)}{2x_1^{13} - 1}; \quad A_{23} = \frac{\ln(P_2^0/P_3^0)}{2x_2^{23} - 1}.$$

Следует отметить, что этот вариант расчета применим лишь в случаях, когда ни один бинарный азеотроп не является смесью эквимольного состава, т. е. все  $x_i^{jk} \neq 0,5$ .

**Программа 27. Расчет состава и давления пара тройного азеотропа при изотермических условиях по методу Хаазе [34]**

00	ИПА 6—	20	÷	13	40	—	11	60	ИПД 6Г	80	F ln 18		
01	ИПВ 6L	21	П5	45	41	ИП6	66	61	÷	13	81	ИП5 65	
02	÷	13	22	ИПВ 6L	42	—	11	62	П1	41	82	ИП1 61	
03	F ln 18	23	ИПС 6C	43	П3	43	63	63	С/П	50	83	Fx <sup>2</sup> 22	
04	2 02	24	÷	13	44	Fx <sup>2</sup>	22	64	ИП0	60	84	×	12
05	ИП7 67	25	F ln 18	45	/—/	0L	65	65	ИП9	69	85	+	10
06	×	12	26	2 02	46	ИП0	60	66	×	12	86	ИП6 66	
07	1 01	27	ИП9 69	47	+	10	67	67	ИП3	63	87	ИП2 62	
08	—	11	28	×	12	48	ПД 4Г	68	ИП8	68	88	Fx <sup>2</sup> 22	
09	÷	13	29	!	01	49	ИП0 60	69	×	12	89	×	12
10	П4 44	30	—	11	50	ИП8 68	70	70	2 02	90	90	+	10
11	ИПА 6—	31	÷	13	51	×	12	71	×	12	91	ИП3 63	
12	ИПС 6C	32	П6 46	52	ИП3 63	72	ИП5 65	72	ИП5 65	92	ИП1 61		
13	÷	13	33	ИП5 65	53	ИП9 69	73	×	12	93	×	12	
14	F ln 18	34	×	12	54	×	12	74	+	10	94	ИП2 62	
15	2 02	35	4 04	55	2 02	75	ИПД 6Г	75	ИПД 6Г	95	×	12	
16	ИП8 68	36	×	12	56	×	12	76	÷	13	96	—	11
17	×	12	37	П0 40	57	ИП6 66	77	П2 42	77	П2 42	97	С/П 50	
18	1 01	38	ИП4 64	58	×	12	78	С/П 50	78	С/П 50			
19	—	11	39	ИП5 65	59	+	10	79	ИПС 6C				

**Инструкция к прг. 27**

Подготовка к работе и ввод исходных данных:  $x_1^{12}$  П7  $x_1^{13}$  П8  $x_2^{23}$  П9  $P_1^0$  ПА  $P_2^0$  ПВ  $P_3^0$  ПС

Пуск программы и результат: В/0 С/П  $x_1^a$  ((ИП1)) С/П  $x_2^a$  ((ИП2)) С/П  $Fe^x P^a$

Контрольный пример. Система хлороформ (1) — гексан (2) — этанол (3) 55 °С,  $P_1^0 = 618,0$ ,  $P_2^0 = 483,0$ ,  $P_3^0 = 279,9$  мм. рт. ст.,  $x_1^{12} = 0,779$ ,  $x_1^{13} = 0,856$ ,  $x_2^{23} = 0,664$ . Ответ:  $x_1^a = 0,60394309$ ,  $x_2^a = 0,24026189$ ,  $P^a = 648,6533$  мм рт. ст.

Замечание. При наличии бинарных азеотропов эквимольного состава следует использовать подходы, предложенные Малесинским [35]; хорошее соответствие расчетных данных экспериментально определенным следует ожидать в тех случаях, когда обсуждаемые смеси описываются соотношениями регулярных растворов.

**4.3. РАСЧЕТ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ТРОЙНОГО АЗЕОТРОПА ПО МЕТОДУ МАЛЕСИНСКОГО [35]**

Этот метод позволяет при изобарических условиях рассчитать молярные доли компонентов 1, 2 и 3 ( $x_1^a$ ,  $x_2^a$ ,  $x_3^a$ ) в тройном азео-

тропе и его температуру кипения  $T^a$  по данным о составах и температурах кипения бинарных азеотропов с использованием температур кипения чистых компонентов. При этом возможны варианты расчета с использованием следующих составов бинарных азеотропов: а) 12 и 23; б) 13 и 23; в) 12 и 13.

Основные расчетные формулы имеют вид:

$$x_1^a + x_2^a + x_3^a = 1;$$

$$x_1^a = \frac{x_1^{12} + ax_3^{23}}{1 - ab}; \quad x_3^a = \frac{x_3^{23} + bx_1^{12}}{1 - ab};$$

$$T^a = T_2^0 - Z_{12}x_1x_1^{12} - Z_{23}x_3x_3^{23};$$

$$x_1^a = \frac{x_1^{13} + cx_2^{23}}{1 - cd}; \quad x_2^a = \frac{x_2^{23} + dx_1^{13}}{1 - cd}; \quad T^a = T_3^0 - Z_{13}x_1x_1^{13} - Z_{23}x_2x_2^{23};$$

$$x_2^a = \frac{x_2^{12} + ex_3^{13}}{1 - ef}; \quad x_3^a = \frac{x_3^{13} + fx_2^{12}}{1 - ef}; \quad T^a = T_1^0 - Z_{12}x_2x_2^{12} - Z_{13}x_3x_3^{13}.$$

Здесь  $x_i^k$  — молярная доля компонента  $i$  в бинарном азеотропе, образованном компонентами  $i$  и  $k$ ;  $T_{ik}^a$  — температура кипения азеотропа;  $T_i^0$  — температура кипения чистого компонента  $i$  при изучаемом давлении;  $a, b, c, d, e, f$  — параметры, определяемые соотношениями:

$$a = (Z_{13} - Z_{12} - Z_{23})/(2Z_{12}); \quad b = (Z_{13} - Z_{12} - Z_{23})/(2Z_{23});$$

$$c = (Z_{12} - Z_{23} - Z_{13})/(2Z_{13}); \quad d = (Z_{12} - Z_{23} - Z_{13})/(2Z_{23});$$

$$e = (Z_{23} - Z_{12} - Z_{13})/(2Z_{12}); \quad f = (Z_{23} - Z_{12} - Z_{13})/(2Z_{13});$$

причем величины  $Z_{ik}$  рассчитывают по формуле:

$$Z_{ik} = T_i^0 - T_{ik}^a + T_k^0 - T_{ik}^a + 2\sqrt{(T_i^0 - T_{ik}^a)(T_k^0 - T_{ik}^a)}.$$

**Программа 28. Расчет состава и температуры кипения тройного азеотропа при изобарических условиях по методу Малесинского**

00	БП	51	20	/—/	0L	40	+	10	60	×	12	80	1	01
01	42	42	21	↑	0E	41	В/0	52	61	+	10	81	ИПС	6C
02	ИП1	61	22	ИП3	63	42	ИП8	68	62	1	01	82	—	11
03	ИП4	64	23	ПП	53	43	ИП7	67	63	ИПС	6C	83	ИПД	6Г
04	/—/	0L	24	27	27	44	—	11	64	ИПД	6Г	84	—	11
05	↑	0E	25	П9	49	45	ИП9	69	65	×	12	85	С/П	50
06	ИП2	62	26	С/П	50	46	—	11	66	—	11	86	ИП7	67
07	ПП	53	27	+	10	47	2	02	67	Π0	40	87	ИПС	6C
08	27	27	28	ΠС	4C	48	÷	13	68	÷	13	88	×	12
09	Π7	47	29	F,	25	49	Π0	40	69	ΠС	4C	89	ИПА	6—
10	ИП1	61	30	+	10	50	ИП7	67	70	С/Π	50	90	×	12
11	ИП5	65	31	ΠД	4Г	51	÷	13	71	ИΠВ	6L	91	ИΠ9	69
12	/—/	0L	32	ИΠС	6C	52	ΠС	4C	72	ИΠД	6Г	92	ИΠД	6Г
13	↑	0E	33	+	10	53	ИΠ0	60	73	ИПА	6—	93	×	12
14	ИΠ3	63	34	ИΠД	6Г	54	ИΠ9	69	74	×	12	94	ИΠВ	6L
15	ΠΠ	53	35	ИΠС	6C	55	÷	13	75	+	10	95	×	12
16	27	27	36	×	12	56	ΠД	4Г	76	ИΠ0	60	96	+	10
17	Π8	48	37	F√—	21	57	ИПА	6—	77	÷	13	97	С/Π	50
18	ИΠ2	62	38	2	02	58	ИΠС	6C	78	ΠД	4Г			
19	ИΠ6	66	39	×	12	59	ИΠВ	6L	79	С/Π	50			

## Инструкция к прг. 28

Подготовка к работе:  $T_1^0$  П1  $T_2^0$  П2  $T_3^0$  ПЗ  $T_{12}^a$  П4  $T_{13}^a$  П5  $T_{23}^a$  П6  
В/0  $\overrightarrow{\text{III}}$   $\overrightarrow{\text{III}}$   $\overrightarrow{\text{III}}$  С/П

Ввод исходных данных, пуск программы и результат (для трех вариантов расчета):

а)  $x_1^{12}$  ПА  $x_3^{23}$  ПВ В/0 С/П  $x_1^a$  ((ИПС)) С/П  $x_3^a$  ((ИПД)) С/П  $x_2^a$  С/П /—/ ИП2 +  $T^a$

б) ИП7 П0 ИП8 П7 ИП0 П8  $x_1^{13}$  ПА  $x_2^{23}$  ПВ В/0 С/П  $x_1^a$  ((ИПС)) С/П  $x_2^a$  ((ИПД)) С/П  $x_3^a$  С/П /—/ ИПЗ +  $T^a$

в) ИП7 П0 ИП8 П7 ИП9 П8 ИП0 П9  $x_2^{12}$  ПА  $x_3^{13}$  ПВ В/0 С/П  $x_2^a$  ((ИПС)) С/П  $x_3^a$  ((ИПД)) С/П  $x_1^a$  С/П /—/ ИП1 +  $T^a$

**Контрольный пример.** Система бензол (1) — циклогексан (2) — изобутанол (3); нормальное давление; исходные данные [36] (температура — в °С);  $T_1^0 = 80,09$ ,  $T_2^0 = 80,74$ ,  $T_3^0 = 108$ ,  $T_{12}^a = 77,56$ ,  $T_{13}^a = 79,3$ ,  $T_{23}^a = 78,1$ ,  $x_1^{12} = 1 - x_2^{12} = 0,538$ ;  $x_1^{13} = 1 - x_3^{13} = 0,922$ ;  $x_2^{23} = 1 - x_3^{23} = 0,854$ .

Результаты расчета:

Вариант	$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$T^a$
а	0,50622136	0,46187813	0,031900466	77,405592
б	0,30474768	0,61794078	0,07731152	70,48893
в	0,4608103	0,46170409	0,077485601	77,426157
Эксперимент (для сравнения)	0,414	0,491	0,095	76,8

### 4.4. РАСЧЕТ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРОЙНОЙ ЭВТЕКТИКИ, СОСУЩЕСТВУЮЩЕЙ С ОДНО- ИЛИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫМИ ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ

Основное расчетное уравнение имеет вид [37]:

$$(1/T^a) = (1/T_{ik}^a) + (R/L_i^0) \ln (x_i^a/x_i^{ik}) \quad (ik = 1, 2, 3). \quad (1)$$

Алгоритм расчета:

1) минимизируется целевая функция  $W(x_3^a)$ :

$$W(x_3^a) = \{x_1^{13} \exp [(L_1^0/L_3^0) \ln (x_3^a/x_3^{13})] + x_2^{23} \exp [(L_2^0/L_3^0) \ln (x_3^a/x_3^{23})] + x_3^a - 1\}^2, \quad (2)$$

т. е. вычисляется такое значение  $x_3^a$ , что  $W(x_3^a) < W(x_3 \neq x_3^a)$ ;

2) расчет  $x_1^3$  и  $x_2^3$  по формулам:

$$x_i^3 = x_i^{i3} \left( \frac{x_3^3}{x_3^{i3}} \right)^{L_i^0/L_3^0} \quad (i = 1, 2) \quad (3)$$

3) расчет  $T^3$  по формуле (1).

Здесь  $T^3$  — температура кристаллизации тройной эвтектики;  $T_{ik}^3$  — температура кристаллизации бинарной эвтектики, содержащей компоненты  $i$  и  $k$ ;  $L_i^0$  — молярная теплота кристаллизации чистого  $i$ -го компонента;  $x_i^3$  — молярная доля  $i$ -го компонента в тройной эвтектике;  $x_i^{i3}$  — молярная доля  $i$ -го компонента в бинарной эвтектике, образованной компонентами  $i$  и 3.

### Программа 29. Расчет состава и температуры кристаллизации тройной эвтектики

00	ПВ	4L	15	ПП	53	30	ИПВ	6L	45	÷	13	60	ПД	4Г
01	—	11	16	27	27	31	ХУ	14	46	F ln	18	61	В/0	52
02	П1	41	17	ИП2	62	32	÷	13	47	ИП6	66	62	1	01
03	9	09	18	ХУ	14	33	F ln	18	48	×	12	63	ИП3	63
04	F10 <sup>x</sup>	15	19	П2	42	34	ИП5	65	49	Fe <sup>x</sup>	16	64	—	11
05	П2	42	20	—	11	35	×	12	50	ИП4	64	65	ИПВ	6L
06	ИП1	61	21	Fx ≥ 0	59	36	Fe <sup>x</sup>	16	51	×	12	66	÷	13
07	3	03	22	06	06	37	ИП3	63	52	ПС	4C	67	F ln	18
08	÷	13	23	Fx = 0	5E	38	×	12	53	ИПА	6—	68	ИП7	67
09	/—/	0L	24	11	11	39	ПА	4—	54	+	10	69	×	12
10	П1	41	25	ИПВ	6L	40	1	01	55	ИПВ	6L	70	ИП8	68
11	ИПВ	6L	26	С/П	50	41	ИП4	64	56	+	10	71	+	10
12	ИП1	61	27	1	01	42	—	11	57	1	01	72	F1/x	23
13	—	11	28	ИП3	63	43	ИПВ	6L	58	—	11	73	С/П	50
14	ПВ	4L	29	—	11	44	ХУ	14	59	Fx <sup>2</sup>	22			

### Инструкция к прг. 29

Подготовка к работе и ввод исходных данных:  $x_1^{13}$  ПЗ  $x_2^{23}$  П4  $L_1^0 \uparrow L_3^0 \div$  П5  $L_2^0 \uparrow L_3^0 \div$  П6 1,987  $\uparrow L_3^0 \div$  /—/ П7  $T^{13}$  F1/x П8

Пуск программы и результат: 1  $\uparrow$  0 В/0 С/П  $x_3^3$  ((ИПВ)) ИПА  $x_1^3$  ИПС  $x_2^3$  БП 62 С/П  $T^3$  ИПД  $W(x_3^3)$

З а м е ч а н и е. Продолжительность выполнения программы—17 минут 54 сек. В зависимости от нумерации компонентов возможны три варианта расчета—так компоненты А, В и С могут быть перенумерованы следующим образом:

Варианты	А	В	С
I	1	2	3
II	2	3	1
III	3	1	2

Контрольный пример. Система  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1) —  $\text{NaF}$  (2) —  $\text{NaCl}$  (3) (нумерация компонентов первого варианта);  $L_1^0 = -7800$ ,  $L_2^0 = -8000$ ,  $L_3^0 = -6700$  кал/моль,  $T_{12}^3 = 965\text{K}$ ,  $T_{13}^3 = 911\text{K}$ ,  $T_{23}^3 = 954\text{K}$ ,  $x_1^{12} = 0,61$ ,  $x_1^{13} =$

$= 0,43$ ,  $x_2^{23} = 0,34$ ; результаты расчета температуры кристаллизации тройной эвтектики и молярных долей компонентов в ней по трем возможным вариантам нумераций компонентов приведены ниже:

Вариант	Молярные доли			$T^a$	$W(x_3^a)$
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaF}$	$\text{NaCl}$		
I	0,32943083	0,21716267	0,45340665	857,95426	$4 \cdot 10^{-14}$
II	0,33918492	0,21361687	0,44719825	859,36263	0
III	0,33291311	0,20956661	0,45752043	839,95752	$4 \cdot 10^{-14}$
Среднее из I и III	0,330	0,215	0,455	849	
Эксперимент	0,37	0,22	0,41	854	
Результаты расчета [37]	<sup>в</sup> 0,35	0,20	0,45	855	

Расхождение среднего из I и III и результатов расчета [37] объясняется использованием различных способов расчета по основному соотношению: в работе [37], в частности, не отмечается, что возможны три варианта расчета в зависимости от нумерации компонентов или, что то же, в зависимости от массива данных по бинарным эвтектикам и теплотам кристаллизации чистых компонентов.

#### 4.5. МЕТОД ТЕМКИНА — ШВАРЦМАНА ДЛЯ РАСЧЕТА ЗНАЧЕНИЙ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПО ТАБЛИЧНЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Метод основан на использовании температурной зависимости константы равновесия химической реакции, протекающей при нормальном давлении, представленной в виде следующего соотношения [38]:

$$K_T = \exp \left[ \frac{1}{R} \left( -\frac{\Delta H_{298}}{T} + \Delta S_{298} + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_2 M_2 + \Delta A_0 M_0 + \Delta a_{-2} M_{-2} \right) \right].$$

Здесь

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1;$$

$$M_1 = \frac{(T - 298,15)^2}{2T};$$

$$M_2 = \frac{T^2}{6} + \frac{(298,15)^3}{3T} - \frac{(298,15)^2}{2};$$

$$M_{-2} = \frac{(T - 298,15)^2}{2(T \cdot 298,15)^2};$$

$R$  — универсальная газовая постоянная [ $R = 1,9869$  кал/(град·моль)]\*;  $T$  — температура изучения реакции, К;  $\Delta H_{298}$  и  $\Delta S_{298}$  — тепловой эффект

\* Напомним, что в системе СИ  $R = 8,314$  Дж/(моль·К).



реакции и изменение энтропии при ее протекании при температуре 298,15 К;  $a_0, a_1, a_2$  и  $a_{-2}$  — коэффициенты температурной зависимости теплоемкости компонентов:

$$c_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_{-2} T^{-2}.$$

Для вычисления величин, содержащих символ « $\Delta$ », применяется единая формула:

$$\Delta F = \sum_{i=1}^n \nu_i F_i^0,$$

где под  $F_i^0$  понимается значение соответствующей величины  $H_{298}, S_{298}, a_0, a_1, a_2, a_{-2}$  для  $i$ -го компонента; для удобства пере-  
нумеруем эти величины числами 1, 2, ..., 6 (пусть  $l = 1, 2, \dots, 6$ ).

Заметим, что стехиометрические коэффициенты  $\nu_i$  для исходных веществ следует брать отрицательными, а для продуктов — положительными. При вычислении  $\Delta F$  следует в счетном режиме выполнить следующие операции:  $F_1 \uparrow \nu_1 \times F_2 \uparrow \nu_2 \times + F_3 \uparrow \nu_3 \times + \dots F_n \uparrow \nu_n \times + \Pi l$ , где  $l$  — регистр памяти, в который заносится результат расчета.

**Программа 30. Расчет констант равновесия  
с использованием табличных термодинамических данных  
(метод Темкина — Шварцмана)**

00	ИПО	60	14	×	12	28	$Fx^2$	22	42	÷	13	56	ИП7	67
01	ИПД	6Г	15	2	02	29	6	06	43	2	02	57	×	12
02	÷	13	16	÷	13	30	÷	13	44	÷	13	58	+	10
03	ПА	4—	17	П8	48	31	+	10	45	ИП6	66	59	ИП2	62
04	1	01	18	ИПО	60	32	ИПО	60	46	×	12	60	+	10
05	—	11	19	Flп	18	33	$Fx^2$	22	47	ИП5	65	61	ИП1	61
06	ПВ	4L	20	3	03	34	2	02	48	ИП9	69	62	ИПД	6Г
07	ИПА	6—	21	×	12	35	÷	13	49	×	12	63	÷	13
08	Flп	18	22	$Fe^x$	16	36	—	11	50	+	10	64	—	11
09	—	11	23	ИПД	6Г	37	П9	49	51	ИП4	64	65	ИПС	6С
10	П7	47	24	÷	13	38	ИПВ	6L	52	ИП8	68	66	÷	13
11	ИПВ	6L	25	3	03	39	$Fx^2$	22	53	×	12	67	$Fe^x$	16
12	$Fx^2$	22	26	÷	13	40	ИПО	60	54	+	10	68	С/П	50
13	ИПД	6Г	27	ИПД	6Г	41	$Fx^2$	22	55	ИП3	63			

**Инструкция к прг. 30**

Подготовка к работе: 298,15 ПО  $\Delta H_{298}^0$  П1  $\Delta S_{298}^0$  П2  $\Delta a_0$  П3  $\Delta a_1$   
П4  $\Delta a_2$  П5  $\Delta a_{-2}$  П6 1,9869 ПС В/0

Ввод исходного значения  $T$ , пуск программы, результат:  
 $T$  ПД С/П  $K_T$

Контрольный пример. Рассчитать  $K_{1200}$  реакции  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Из справочника термодинамических величин, например [39], имеем:

	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$\Delta H_{298}^0$ , кал/моль *	-17 889	0	-94 052	-57 798
$S_{298}^0$ , кал/(моль · град) *	44,46	49,056	51,07	45,13
$c_D \left\{ \begin{array}{l} a_0 \\ 10^3 a_1 \\ 10^6 a_2 \\ 10^{-5} a_{-2} \end{array} \right.$	3,422	8,643	10,34	7,219
	17,845	0,202	2,74	2,374
	-4,165	—	—	—
	—	-1,03	-1,955	-0,267

\* В системе СИ:  $\Delta H$  — в Дж/моль;  $S$  — в Дж/(моль · К).

После расчета  $\Delta H_{298}$ ,  $\Delta S_{298}$ ,  $\Delta a_0$ ,  $\Delta a_1$ ,  $\Delta a_2$  и  $\Delta a_{-2}$  получим  $\Delta H_{298} = -191\,759$  кал/моль;  $\Delta S_{298} = -1,242$  кал/(моль · град);  $\Delta a_0 = 4,07$ ;  $\Delta a_1 = -10,76 \cdot 10^{-3}$ ;  $\Delta a_2 = 4,165 \cdot 10^{-6}$ ;  $\Delta a_{-2} = -0,429 \cdot 10^5$ .

Результаты расчета для нескольких температур приведены ниже:

$T$ , К	1173,16	1200	1223,16
$\lg K_T$	35,389902	34,585348	33,919235
$\lg K_T^*$	35,39013	34,5959	33,91932

Примечание. Значения  $K_T^*$  рассчитаны указанным методом по этим же данным Л. П. Владимировым [42]. Расхождение в результатах объясняется округлениями на промежуточных этапах расчета в [42].

#### 4.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ СЛАБЫХ КИСЛОТ

Для расчета водородного показателя  $pH = -\lg [H]$  растворов слабых кислот используют уравнение, связывающее искомую величину  $[H]$ , суммарную концентрацию слабой кислоты  $C_{HA}$ , константу диссоциации этой кислоты  $K_{HA}$  и ионное произведение воды  $K_w = [H][OH]$ :

$$\frac{[H]^2 - K_w}{K_{HA}} + [H] - \frac{K_w}{[H]} - C_{HA} = 0.$$

Значение ионного произведения воды зависит от температуры, но слабо влияет на pH, так что в первом приближении его можно принять равным  $10^{-14}$ :

$T$ , °C	$K_w \cdot 10^{14}$	$T$ , °C	$K_w \cdot 10^{14}$
5	0,21	25	1,27
10	0,36	30	1,89
15	0,58	40	3,80
20	0,86	50	5,6

Данное уравнение третьей степени относительно  $[H]$  может быть преобразовано к виду  $y^3 + 3py + 2q = 0$  с последующим нахождением корней по формуле Кардано (из трех корней только один действительный, поскольку дискриминант  $D = q^2 + p^3$  всегда положителен). Однако соответствующая такому способу

программа оказывается достаточно «громоздкой», поэтому не смотря на некоторое увеличение времени вычислений предпочтительнее использовать численные методы нахождения значений (Н), в частности метод деления отрезка пополам. В практических задачах ответ в большинстве случаев содержится в интервале  $10^{-10} \leq [H] \leq 1$  ( $0 \leq pH \leq 10$ ). [6], так что число итераций  $n = 20$  обеспечивает точность вычисления рН до трех значащих цифр после запятой. Подпрограмма нахождения корней уравнения методом деления отрезка пополам (адреса 09—40) заимствована из руководства [8].

#### Программа 31. Расчет рН растворов слабых кислот

00	П2	42	12	ИПА	6—	23	ХУ	14	34	ПА	4—	45	ИП2	62
01	С/П	50	13	ИПВ	6L	24	X	12	35	FL0	5Г	46	÷	13
02	П3	43	14	+	10	25	Fx < 0	5C	36	12	12	47	ИП9	69
03	1	01	15	2	02	26	31	31	37	ИПС	6C	48	+	10
04	ПВ	4L	16	÷	13	27	ИПС	6C	38	F lg	17	49	ИП1	61
05	F10 <sup>x</sup>	15	17	ПС	4C	28	ПВ	4L	39	/—/	0L	50	ИП9	69
06	/—/	0L	18	ПП	53	29	БП	51	40	С/П	50	51	÷	13
07	F10 <sup>x</sup>	15	19	41	41	30	35	35	41	П9	49	52	—	11
08	ПА	4—	20	Fx ≠ 0	57	31	FBx	0	42	Fx <sup>2</sup>	22	53	ИП3	63
09	ПП	53	21	37	37	32	ПД	4Г	43	ИП1	61	54	—	11
10	41	41	22	ИПД	6Г	33	ИПС	6C	44	—	11	55	В/0	52
11	ПД	4Г												

#### Инструкция к прг. 31

*Подготовка к работе:* n П0 K<sub>w</sub> П1 В/0

*Ввод исходных данных:* K<sub>HA</sub> С/П C<sub>HA</sub>

*Вычисления по программе:* С/П рН

**З а м е ч а н и е.** При необходимости проверить точность ответа следует ввести дополнительное число итераций и продолжить вычисления последовательностью команд: n<sub>доп</sub> П0 БП 12 С/П рН

**Контрольный пример.**  $n = 20$ ,  $K_w = 0,86 \cdot 10^{-14}$  (20 °C),  $K_{HA} = 1,85 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{HA} = 0,1$ .

*Ответ:* рН = 2,8692301.

#### 4.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Для вычисления значений рН буферных растворов и их изменений при введении в такие растворы сильных кислот или оснований пользуются уравнением, включающим концентрацию ионов водорода [H], концентрации слабой кислоты (C<sub>HA</sub>) и ее соли (C<sub>KA</sub>) в буферном растворе, константу диссоциации кислоты K<sub>HA</sub>, ионное произведение воды K<sub>w</sub> и концентрации введенных в данный буферный раствор сильных кислот (C<sub>HX</sub>) или оснований (C<sub>MOH</sub>). При этом предполагается, что соль слабой кислоты КА и сильные электролиты НХ или МОН диссоциированы полностью.

При введении сильной кислоты:

$$\left(\frac{[H]}{K_{HA}} + 1\right) \left([H] + C_{KA} - C_{HX} - \frac{K_w}{[H]}\right) - C_{HA} - C_{KA} = 0.$$

При введении сильного основания:

$$\left(\frac{[H]}{K_{HA}} + 1\right) \left([H] + C_{KA} + C_{MOH} - \frac{K_w}{[H]}\right) - C_{HA} - C_{KA} = 0.$$

Данные уравнения третьей степени относительно  $[H]$  практически удобнее решать итерационными методами (см. комментарии к разд. 4.6).

В программе предусмотрено, что искомое значение рН находится в интервале  $0 \leq \text{pH} \leq 10$  ( $10^{-10} \leq [H] \leq 1$ ); при необходимости данный интервал может быть изменен (команды с адресами 07—13 и регистры памяти ПА и ПВ). Число итераций  $n=20$  обеспечивает точность результата до трех значащих цифр после запятой.

### Программа 32. Расчет рН буферных растворов

00	П2	42	14	ПП	53	28	44	44	42	FL0	5Г	56	ИП9	69
01	С/П	50	15	50	50	29	ИПД	6Г	43	19	19	57	÷	13
02	ПЗ	43	16	ПД	4Г	30	ХУ	14	44	ИПС	6С	58	—	11
03	С/П	50	17	ИП6	66	31	×	12	45	F lg	17	59	1	01
04	П4	44	18	ПО	40	32	$F_x < 0$	5С	46	/—/	0L	60	ИП9	69
05	С/П	50	19	ИПА	6—	33	38	38	47	С/П	50	61	ИП2	62
06	П5	45	20	ИПВ	6L	34	ИПС	6С	48	БП	51	62	÷	13
07	1	01	21	+	10	35	ПВ	4L	49	06	06	63	+	10
08	ПВ	4L	22	2	02	36	БП	51	50	П9	49	64	×	12
09	1	01	23	÷	13	37	42	42	51	ИП4	64	65	ИП3	63
10	0	00	24	ПС	4С	38	FVx	0	52	+	10	66	—	11
11	/—/	0L	25	ПП	53	39	ПД	4Г	53	ИП5	65	67	ИП4	64
12	F10*	15	26	50	50	40	ИПС	6С	54*	—	11	68	—	11
13	ПА	4—	27	$F_x \neq 0$	57	41	ПА	4—	55	ИП1	61	69	В/0	52

### Инструкция к прг. 32

Подготовка к работе:  $n$  П6  $K_w$  П1 В/0

Ввод исходных данных:  $K_{HA}$  С/П  $C_{HA}$  С/П  $C_{KA}$  С/П  $C_{HX}$

Вычисления по программе: С/П рН

**З а м е ч а н и е.** Приведенный вариант программы характеризует введение сильной кислоты в буферный раствор. При вычислении значений рН таких растворов после добавления сильных оснований команда с адресом 54 должна быть заменена на: + (код 10) БП 54 F ПРГ + F АВТ; проверка точности ответа основана на введении дополнительного числа итераций последовательностью команд:  $n_{доп}$  БП 18 С/П рН

**Контрольный пример.**  $n = 20$ ,  $K_w = 0,86 \cdot 10^{-14}$  (20 °С),  $K_{HA} = 1,85 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{HA} = 1$ ,  $C_{KA} = 1$ ,  $C_{HX} = 0,2$ .

**Ответ:** для концентрации сильной кислоты (0,2 М) рН = 4,5582002; для концентрации сильного основания (0,2 М) рН = 4,9066529.

#### 4.8. ПЕРЕСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

В зависимости от конкретной задачи используют различные способы выражения концентраций растворов. Наиболее широко применяют следующие из них:

*массовая доля* ( $A$ , %) растворенного вещества — отношение массы этого компонента к массе раствора;

*молярная концентрация* ( $C$ ) — число молей растворенного вещества в 1 л раствора;

*моляльная концентрация* ( $m$ ) — число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

Приведенная ниже программа предназначена для пересчета концентраций растворов, выраженных любым из перечисленных способов, по следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} m &= \frac{10^3 A / M}{10^2 - A}; & A &= \frac{10^2 M m}{M m + 10^3}; \\ C &= 10 A d / M; & A &= M C / 10 d; \\ m &= \frac{10^3 C}{10^3 d - M C}; & C &= \frac{10^3 m d}{M m + 10^3}. \end{aligned}$$

Здесь  $M$  — молярная масса растворенного вещества;  $d$  — плотность раствора.

В соответствии с этими формулами программа включает шесть вариантов работы.

Способ пересчета	Ввод исходных данных и вычисления по программе
Массовая доля → моляльность	В/О А ↑ М С/П $m$
Моляльность → массовая доля	БП 15 $m$ ↑ М С/П А
Массовая доля → молярность	БП 27 А ↑ $d$ ↑ М С/П С
Молярность → массовая доля	БП 34 С ↑ $d$ ↑ М С/П А
Молярность → моляльность	БП 41 С ↑ $d$ ↑ М С/П $m$
Моляльность → молярность	БП 60 $m$ ↑ $d$ ↑ М С/П С

Результаты вычислений округляют до двух значащих цифр после запятой.

#### Инструкция к прг. 33

Подготовку к работе, ввод исходных данных и вычисления по программе осуществляют в соответствии со схемой пересчета, изложенной в описании программы.

**Контрольный пример.** Исходные данные: различные единицы выражения концентрации водного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $A = 24\%$ ,  $d = 1,170$  г/см<sup>3</sup>), содержащего 280,9 г/л кислоты, что соответствует  $C \approx 2,86$  моль/л,  $m \approx 3,22$  моль/1000 г;  $M = 98,08$  г/моль.

### Программа 33. Пересчет концентраций растворов

00	П1	41	18	F10 <sup>x</sup>	15	36	1	01	54	ИП3	63	72	×	12
01	ХУ	14	19	×	12	37	0	00	55	×	12	73	3	03
02	П2	42	20	ИП1	61	38	÷	13	56	—	11	74	F10 <sup>x</sup>	15
03	ХУ	14	21	3	03	39	БП	51	57	÷	13	75	+	10
04	÷	13	22	F10 <sup>x</sup>	15	40	77	77	58	БП	51	76	÷	13
05	3	03	23	+	10	41	П1	41	59	77	77	77	2	02
06	F10 <sup>x</sup>	15	24	÷	13	42	F,	25	60	П1	41	78	F10 <sup>x</sup>	15
07	×	12	25	БП	51	43	П2	42	61	F,	25	79	П8	48
08	2	02	26	77	77	44	F,	25	62	П2	42	80	×	12
09	F10 <sup>x</sup>	15	27	÷	13	45	П3	43	63	F,	25	81	2	02
10	ИП2	62	28	×	12	46	3	03	64	П3	43	82	F1/x	23
11	—	11	29	1	01	47	F10 <sup>x</sup>	15	65	ИП2	62	83	+	10
12	÷	13	30	0	00	48	×	12	66	×	12	84	П9	49
13	БП	51	31	×	12	49	ИП2	62	67	3	03	85	КИП9	Г9
14	77	77	32	БП	51	50	3	03	68	F10 <sup>x</sup>	15	86	ИП9	69
15	×	12	33	77	77	51	F10 <sup>x</sup>	15	69	×	12	87	ИП8	68
16	П1	41	34	÷	13	52	×	12	70	ИП1	61	88	÷	13
17	2	02	35	÷	13	53	ИП1	61	71	ИП3	63	89	С/П	50

Схема вычислений и ответ:

В/О 24 ↑ 98,08 · С/П 3,22

БП 15 3,22 ↑ 98,08 С/П 24

БП 27 24 ↑ 1,17 ↑ 98,08 С/П 2,86

БП 34 2,86 ↑ 1,17 ↑ 98,08 С/П 23,98

БП 41 2,86 ↑ 1,17 ↑ 98,08 С/П 3,22

БП 60 3,22 ↑ 1,17 ↑ 98,08 С/П 2,86

### 4.9. ПЕРЕСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ

ppm ↔ мг/м<sup>3</sup>, ppb ↔ мкг/м<sup>3</sup>

Необходимость быстрого пересчета концентраций веществ из одних единиц в другие связана, в частности, с тем, что при определении следов органических соединений в атмосфере их концентрации нередко выражают в частях на миллион (ppm) или на миллиард (ppb) по объему. Принятой же в СССР формой представления этих данных являются массо-объемные единицы (мг/л, мг/м<sup>3</sup>, мкг/м<sup>3</sup>). Программа 34 предназначена для пересчета концентраций, выраженных в мг/м<sup>3</sup> (C<sub>1</sub>), в ppm (C<sub>2</sub>) (и соответственно мкг/м<sup>3</sup> в ppb) по соотношению:

$$C_2 = C_1 62,36 T / (MP).$$

Здесь *T* — температура воздуха или газа, К; *M* — молекулярная масса соединения, а. е. м.; *P* — атмосферное давление, мм рт. ст.

### Программа 34. Пересчет концентраций ppm ↔ мг/м<sup>3</sup>

00	ИП2	62	03	÷	13	06	П3	43	09	ИП3	63	12	БП	51
01	+	10	04	ИП1	61	07	С/П	50	10	×	12	13	08	08
02	С/П	50	05	×	12	08	÷	13	11	С/П	50			

## Инструкция к прг. 34

Подготовка к работе: 62,36 П1 273,15 П2 В/0

Ввод исходных данных: Т С/П Р С/П {C<sub>1</sub> ↑ М

Вычисления по программе: С/П C<sub>2</sub>}

З а м е ч а н и я. Температура задается в °С, давление — в мм рт. ст.

Для обратного пересчета ррт в мг/м<sup>3</sup> команды по адресам 08 и 10 следует поменять местами.

**Контрольный пример.** Предельно допустимая концентрация толуола для воздуха населенных мест составляет 0,6 мг/м<sup>3</sup>, М = 92.

Ответ: при н. у. (20 °С, 760 мм рт. ст.) значение ПДК в ррт равно 0,15687214.

## 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

### 5.1. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ МЕТОДОМ ДЛИННЫХ ИНТЕРВАЛОВ

Если в разные моменты времени  $t_1, t_2, \dots, t_n$  проведено измерение  $n + 1$  концентраций реагента:  $C_0, C_1, C_2, \dots, C_n$ , то для реакции первого порядка имеем:

$$k_1 = (1/t_1) \ln (C_0/C_1),$$

$$k_2 = (1/t_2) \ln (C_0/C_2),$$

$$\dots \dots \dots$$

$$k_n = (1/t_n) \ln (C_0/C_n),$$

где  $k_i$  — константа скорости реакции, вычисленная для определенного момента времени  $t_i$ .

Значение  $\bar{k}_n$  определяется как среднее арифметическое или, что то же, соотношением [7]:

$$\bar{k}_n = (1/n) \left( \ln C_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{t_i} - \sum_{i=1}^n \frac{\ln C_i}{t_i} \right).$$

Это соотношение упрощается, если  $t_i = it_1$ :

$$\bar{k} = (1/nt_1) \left( \ln C_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{i} - \sum_{i=1}^n \frac{\ln C_i}{i} \right).$$

00	CX	0Г	06	F ln	18	12	+	10	18	ПЗ	43	24	÷	13
01	П1	41	07	XY	14	13	П2	42	19	ИП0	60	25	БП	51
02	П2	42	08	F1/x	23	14	КИП4	Г4	20	×	12	26	05	05
03	ПЗ	43	09	П1	41	15	ИП1	61	21	ИП2	62			
04	П4	44	10	×	12	16	ИПЗ	63	22	—	11			
05	С/П	50	11	ИП2	62	17	+	10	23	ИП4	64			

### Инструкция к прг. 35

*Подготовка к работе:* C<sub>0</sub> F ln П0 В/0 С/П 0

*Ввод исходных данных, пуск программы и результат:* {t<sub>i</sub> ↑ C<sub>i</sub> С/П k<sub>i</sub>}

**Замечания.** Приведенная программа может быть использована для расчета константы скорости реакции второго порядка\* для строго стехиометрического соотношения; вместо команды F ln надо поставить команду F1/x: это касается ввода величины C<sub>0</sub> в регистр 0 командами C<sub>0</sub> F1/x П0 и команды программы по адресу 06, где вместо F ln должно стоять F1/x с кодом 23.

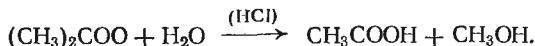
**Контрольные примеры.** 1. Реакция разложения диметилового эфира



изучалась посредством измерения содержания эфира в относительных единицах в разные моменты времени [40].

Экспериментальные данные		Расчетные значения $\bar{k}_n \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	Экспериментальные данные		Расчетные значения $\bar{k}_n \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
Время t <sub>n</sub> , с	Содержание		Время t <sub>n</sub> , с	Содержание	
0	8,25	—	1195	4,92	4,3211336
390	6,97	4,323026	3150	2,02	4,35761
777	5,90	4,318919			

2. Гидролиз метилацетата в кислой среде [40]:



Экспериментальные данные		Расчетные значения $\bar{k}_n \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	Экспериментальные данные		Расчетные значения $\bar{k}_n \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$
Время t <sub>n</sub> , мин	Концентрация, моль/л		Время t <sub>n</sub> , мин	Концентрация, моль/л	
0	0,18125	—	90	0,11075	5,4966066
30	0,15349	5,541396	120	0,09100	5,5579075
60	0,13050	5,508232	150	0,07875	5,557792

\* Формула для расчета k<sub>i</sub> имеет вид:  $k_i = (1/t_i) (1/C_i - 1/C_0)$ .



3. Омыление эфира эквивалентным количеством щелочи (реакция второго порядка).

Экспериментальные данные		Расчетные значения $\bar{k} \cdot 10, \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	Экспериментальные данные		Расчетные значения $\bar{k} \cdot 10, \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$
Время $t_n$ , мин	Концентрация, моль/л		Время $t_n$ , мин	Концентрация, моль/л	
0	0,250	—	40	0,0425	4,8798067
5	0,1553	4,8783	60	0,0301	4,8779316
10	0,1126	4,8796475	120	0,0160	4,877443
20	0,0727	4,878958			

Заметим, что при применении программы для реакции второго порядка рассчитывается константа скорости со знаком минус.

## 5.2. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ МЕТОДОМ КОРОТКИХ ИНТЕРВАЛОВ

Основная расчетная формула (обозначения те же) [7]:

$$\bar{k}_n = \frac{1}{n} \left[ \frac{\ln(C_0/C_1)}{t_1 - t_0} + \frac{\ln(C_1/C_2)}{t_2 - t_1} + \dots + \frac{\ln(C_{n-1}/C_n)}{t_n - t_{n-1}} \right].$$

**Программа 36. Вычисление константы скорости методом коротких интервалов**

00	СХ	0Г	08	С/П	50	16	ИП0	60	24	ИП4	64	32	ИП2	62
01	ПО	40	09	ПО	40	17	ИП2	62	25	+	10	33	ПО	40
02	П1	41	10	ХУ	14	18	÷	13	26	П4	44	34	ИП3	63
03	П3	43	11	П1	41	19	F ln	18	27	КИП5	Г5	35	П1	41
04	П4	44	12	С/П	50	20	ИП3	63	28	ИП4	64	36	ИП6	66
05	П2	42	13	П2	42	21	ИП1	61	29	ИП5	65	37	БП	51
06	П5	45	14	ХУ	14	22	—	11	30	÷	13	38	12	12
07	П6	46	15	П3	43	23	÷	13	31	П6	46			

### Инструкция к прг. 36

*Подготовка к работе:* В/0 С/П  $t_0 \uparrow C_0$  С/П  $t_0$

*Ввод данных, пуск программы и результат:*  $\{t_i \uparrow C_i \text{ С/П } \bar{k}_i\}$

**Контрольные примеры.** Те же, что и в методе длинных интервалов. Расчетные значения вышеприведенных примеров представлены соответственно в следующих трех строчках\*:

4,3230228; 4,314778; 4,3250333; 4,3821522

5,5413933; 5,475065; 5,4733516; 5,7418122; 5,5573244

4,8783 4,8809946; 4,8787173; 4,8808195; 4,8739736; 4,874906.

\* Для 3-го примера изменить команды по адресам с 17 по 19: F1/x ИП2 F1/x —; далее команды будут иметь адрес на единицу больший.

### 5.3. МЕТОД ГУГГЕНГЕЙМА ДЛЯ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ КОСВЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Пусть измеряемое свойство  $X_t$  линейно связано с концентрацией реактанта  $C(t)$ :

$$X_t = a + bC(t).$$

Здесь  $t$  — время,  $a$  и  $b$  — константы, которые при необходимости могут быть определены калибровкой.

Так как  $C(t = \infty) = 0$ , то  $X_\infty = a$  и зависимость  $X_t$  от времени  $t$  можно представить в виде:

$$\ln \frac{C(0)}{C(t)} = \ln \frac{X_0 - X_\infty}{X_t - X_\infty} = kt$$

или

$$X_t = X_\infty + (X_0 - X_\infty) \exp(-kt).$$

Здесь  $k$  — константа скорости реакции разложения реактанта (по первому порядку).

Схема расчета константы скорости  $k$ , предложенная Гуггенгеймом, сводится к следующему. Если свойство  $X_t$  измеряется через одинаковые временные интервалы или так, что можно результаты измерения представить в виде двух совокупностей данных:

$$\begin{array}{l} t_1, t_2, t_3, \dots, t_n \parallel t_1 + \tau, t_2 + \tau, t_3 + \tau, \dots, t_n + \tau \\ X_1, X_2, X_3, \dots, X_n \parallel X'_1, X'_2, X'_3, \dots, X'_n, \end{array}$$

где  $\tau > t_n$ , то, используя очевидное соотношение:

$$\ln(X_t - X'_t) = \ln[(X_0 - X_\infty)(1 - \exp(-k\tau)) - kt_t],$$

константу скорости  $k$  можно рассчитать графически из зависимости (которая должна изображаться прямой линией)  $\ln(X_t - X'_t)$  от  $t_t$  или, применяя метод наименьших квадратов. Ниже приведена программа для расчета по методу наименьших квадратов.

#### Инструкция к прг. 37

Подготовка к работе: В/0 С/П

Ввод исходных данных:  $\{t_i \uparrow X_i \uparrow X'_i - F \ln C/\Pi\}$

Пуск программы и результат: БП 35 С/П  $r$  ((ИП0)) С/П  $-k$  ((ИПВ)) С/П  $A$  ((ИПА)) С/П  $\sigma^2$

Здесь  $r$  — коэффициент корреляции;  $A = \ln[(X_0 - X_\infty)(1 - \exp(-k\tau))]$ ;  $\sigma^2$  — средний квадрат ошибки.

Контрольный пример. Гидролиз метилацетата в кислой среде (см. разд. 5.1).

**Программа 37. Расчет константы скорости  
по методу Гуггенгейма**

00	СХ	0Г	19	ИП8	68	38	ИП6	66	57	×	12	76	ПА	4—
01	П1	41	20	Fx <sup>2</sup>	22	39	÷	13	58	F√~	21	77	С/П	50
02	П3	43	21	ИП5	65	40	КП↑	LE	59	÷	13	78	ИП5	65
03	П4	44	22	+	10	41	FL0	5Г	60	Π0	40	79	ИП3	63
04	П5	45	23	П5	45	42	37	37	61	С/П	50	80	Fx <sup>2</sup>	22
05	П6	46	24	ИП7	67	43	ИП2	62	62	ИΠ0	60	81	+	10
06	П2	42	25	Fx <sup>2</sup>	22	44	ИП3	63	63	ИП5	65	82	ИПА	6—
07	С/П	50	26	ИП4	64	45	×	12	64	ИП4	64	83	ИП3	63
08	П8	48	27	+	10	46	—	11	65	÷	13	84	×	12
09	ХУ	14	28	П4	44	47	ИП4	64	66	F√~	21	85	—	11
10	П7	47	29	КИП6	Г6	48	ИП2	62	67	×	12	86	ИПВ	6L
11	×	12	30	ИП7	67	49	Fx <sup>2</sup>	22	68	ΠВ	4L	87	ИП1	61
12	ИП1	61	31	ИП2	62	50	—	11	69	С/П	50	88	×	12
13	+	10	32	+	10	51	П4	44	70	ИПВ	6L	89	—	11
14	Π1	41	33	БП	51	52	ИП5	65	71	ИП2	62	90	С/П	50
15	ИП8	68	34	06	06	53	ИП3	63	72	×	12			
16	ИП3	63	35	5	05	54	Fx <sup>2</sup>	22	73	/—/	0L			
17	+	10	36	Π0	40	55	—	11	74	ИП3	63			
18	П3	43	37	КИП↑	ГЕ	56	Π5	45	75	+	10			

Пусть измеряемая величина  $X$  связана с концентрацией  $C$  уравнением:  
 $X = 0,75 + 1000C$ . Представим экспериментальные данные в виде ( $\tau = 90$ ):

Время, мин	0	30	60		0 + 90	30 + 90	60 + 90
$X$ и $X'$	182	154,24	131,25		111,5	91,75	79,5

Очевидно, что  $X_0 = 182$ , а  $X_\infty = 0,75$ .

Результаты применения прг. 44:  $r = -0,9920917$ ,  $-k = -5,15315 \cdot 10^{-3}$ ,  
 $A = 4,2669425$ ,  $\sigma^2 = 2,554 \cdot 10^{-4}$ ; из  $A \rightarrow k = 5,5542377 \cdot 10^{-3}$ .

Программа 37 может быть применена всюду, где требуется найти коэффициенты линейной зависимости величин. Ниже приведено несколько задач, решение которых сводится к нахождению подобной зависимости.

#### 5.4. МЕТОД ФЛИННА ДЛЯ НАХОЖДЕНИЯ ПОРЯДКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ [41]

Скорость химической реакции, записанная через степень превращения или линейную функцию  $x$  от нее, можно выразить кинетическим уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n.$$

Здесь  $k$  — константа скорости реакции;  $a$  — константа.

После интегрирования этого уравнения имеем для реакции  $n$ -го порядка ( $n \neq 1$ ):

$$\frac{1}{n-1} [(a-x)^{1-n} - a^{1-n}] = kt,$$

откуда на основе рассмотрения этого уравнения совместно с кинетическим получим:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^{(1-n)/n} = k^{(1-n)/n} a^{1-n} + (n-1) k^{1/n} t.$$

Величина  $\left(\frac{dx}{dt}\right)^{(1-n)/n}$  зависит линейно от времени  $t$ . Поэтому, если для разных моментов времени  $t$  известны значения производной  $\frac{dx}{dt}$ , то, задаваясь разными  $n$ , можно указать такое его значение, при котором коэффициент корреляции наибольший. Это значение и будет порядком реакции. В случае реакции первого порядка аналогом последнего уравнения является:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln(ak) - kt,$$

согласно которому имеет место линейная зависимость  $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$  от времени.

В качестве примера применения метода Флинна для нахождения порядка реакции и ее константы скорости рассмотрим реакцию омыления эфира эквивалентным количеством щелочи.

Ниже приведены данные о зависимости  $\frac{dx}{dt}$  от времени:

Время, мин	0	5	10	20
$\frac{dx}{dt}$	0,03044	0,01175	0,006175	0,002574
Время, мин	40	60	120	
$\frac{dx}{dt}$	0,0008796	0,0004412	0,0001247	

Прежде чем применять программу 44 к этим данным, зададимся значением  $n=2$ . Тогда, как следует из основного соотношения метода Флинна, можно ожидать линейную зависимость  $y = 1/\sqrt{\frac{dx}{dt}}$  от времени  $t$ . Как и ранее, вначале очищаем регистры В/О С/П; затем вводим массив командами:

```

0 ↑ 0,03044 F √- F1/x С/П
5 ↑ 0,01175 F √- F1/x С/П
10 ↑ 0,006175 F √- F1/x С/П
. . . . .
120 ↑ 0,0001247 F √- F1/x С/П

```

и, наконец, осуществляем пуск программы:

БП 35 С/П 0,99999972 С/П 0,69839307 С/П 5,739853 С/П  $4 \cdot 10^{-4}$ .

Нетрудно видеть, что  $k = (0,69839307)^2 = 0,48775288$ . Наше предположение, что  $n = 2$ , оказалось правильным: это видно из величины коэффициента корреляции 0,99999972, близкой к 1, и из малости среднего квадрата ошибки  $4 \cdot 10^{-4}$ .

### 5.5. ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ЛЭНГМЮРА И ФРЕЙНДЛИХА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ АДСОРБЦИИ ГАЗА НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Количество ( $C$ ) адсорбированного газа на твердой поверхности в зависимости от давления ( $P$ ) может быть описано уравнением Лэнгмюра:

$$C = C_{\text{макс}} k P / (1 + k P)$$

или уравнением Фрейндлиха:

$$C = a P^b.$$

Здесь  $C_{\text{макс}}$ ,  $k$ ,  $a$  и  $b$  — константы.

Оба уравнения могут быть преобразованы к виду, удобному для применения программы 44:

$$1/C = (1/C_{\text{макс}}) + (1/k C_{\text{макс}}) (1/P),$$

$$\ln C = \ln a + b \ln P.$$

Массив значений ( $P, C$ ) при использовании программы 44 вводится для уравнения Лэнгмюра командами:

$$1/P \uparrow 1/C \text{ С/П}$$

и для уравнения Фрейндлиха:

$$\ln P \uparrow \ln C \text{ С/П}$$

При этом командами В/0 С/П предварительно очищаются регистры.

**Контрольный пример.** Адсорбция  $\text{NH}_3$  на активированном угле при  $0^\circ\text{C}$  ( $C$ , ммоль на 1 г угля) в зависимости от давления  $P$  представлена данными [42]:

$P$ , ГПа	72,9	128,6	160,4	194,3	213,2	287,7	353,5	612,4
$C$ , $\frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$	1,95	2,89	3,38	3,82	4,14	4,79	5,21	6,45

Какое из уравнений лучше описывает эти данные?

Сравним результаты применения программы 37 для обоих уравнений:

	Уравнение Лэнгмюра	Уравнение Фрейндлиха
Коэффициент $r$	0,99941402	0,98844748
Дисперсия $\sigma^2$	$1,3031 \cdot 10^{-5}$	$2,7932 \cdot 10^{-3}$
Свободный член	$1/C_{\text{макс}} = 0,10709246$ $1/k C_{\text{макс}} = 29,823151$	$\ln a = -1,6859277$ $b = 0,56717807$

Из сопоставления значений коэффициента корреляции  $r$  и дисперсии  $\sigma^2$  (среднего квадрата ошибки) следует, что уравнение Лэнгмюра лучше описывает приведенные данные, чем уравнение Фрейндлиха.

## 5.6. РАСЧЕТ ЗНАЧЕНИЯ $k_1t$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОТНОШЕНИЯ КОНСТАНТ $k_2/k_1$ И СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ $[C]/[A]_0$ ДЛЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

Вычисление констант скоростей  $k_1$  и  $k_2$  последовательной двустадийной реакции при наличии данных о степени превращения (отношения концентрации продукта  $[C]$  в момент времени  $t$  к начальной концентрации исходного вещества  $[A]_0$ ) в разные (известные исследователю) моменты времени весьма часто основывается на применении уравнения:

$$\frac{[C]}{[A]_0} = \frac{k_1(1 - \exp(-k_2t)) - k_2(1 - \exp(-k_1t))}{k_1 - k_2}. \quad (1)$$

Обозначив  $K = k_2/k_1$ , преобразуем уравнение к виду:

$$k_1t = \ln \frac{K}{\exp(-Kk_1t) + (1 - K)[C]/[A]_0 - 1 + K}.$$

Это соотношение позволяет рассчитать значение  $k_1t$ , если известны значения  $K$  и  $[C]/[A]_0$ .

**Программа 38. Расчет  $k_1t$  по данным о значениях  $K$  и  $[C]/[A]_0$**

00 ПД 4Г	09 ПС 4С	18 ИП1 61	27 ИП2 62	36 В/0 52
01 С/П 50	10 ПП 53	19 ↑ 0Е	28 × 12	37 П2 42
02 П0 40	11 18 18	20 ИПД 6Г	29 + 10	38 F, 25
03 ПП 53	12 ИПД 6Г	21 × 12	30 1 01	39 П1 41
04 18 18	13 ИПС 6С	22 /-/ 0L	31 — 11	40 F, 25
05 FL0 5Г	14 — 11	23 Fe <sup>x</sup> 16	32 + 10	41 БП 51
06 03 03	15 Fx <sup>2</sup> 22	24 1 01	33 ÷ 13	42 00 00
07 ИПД 6Г	16 F√ 21	25 ИП1 61	34 F ln 18	
08 С/П 50	17 С/П 50	26 — 11	35 ПД 4Г	

### Инструкция к прг. 38

*Подготовка к работе и ввод исходных данных:*

1 ↑  $K$  ↑  $[C]/[A]_0$  БП 37 СП 1

После выбора положительного целого значения для числа итераций  $m$  осуществить *пуск программы*:

$m$  С/П  $k_1t$  ((ИПС)) С/П  $\Delta(k_1t)$

Здесь  $\Delta(k_1t)$  — невязка правой и левой частей расчетного соотношения; если ее значение оказывается неудовлетворительным, можно продолжить

вычисления, выбрав дополнительное число итераций  $m_1$  и выполнив команды:

ИПС В/0 С/П  $m_1$  С/П  $k_1 t$  ((ИПС)) С/П  $\Delta(k_1 t)$

**Контрольные примеры.** I. Пусть  $K = 2$  и  $[C]/[A]_0 = 0,3$ .

Ниже представлены результаты расчета с увеличением числа итераций:

$m$	$k_1 t$	$\Delta(k_1 t)$
5	0,79645967	0,0016465299
10	0,79351595	$3,097 \times 10^{-5}$
15	0,79346042	$5,7 \times 10^{-7}$
20	0,79345941	0

**З а м е ч а н и я:** 1) приведенная программа может не работать, если  $K < 1$ ;

2) приведенные выше уравнения симметричны по отношению к константам  $k_1$  и  $k_2$  (т.е. уравнения сохраняют свою силу, если значение  $k_1$  использовать в качестве  $k_2$ , а значение  $k_2$  — в качестве  $k_1$ ); для того, чтобы установить, какая из констант  $k_1$  или  $k_2$  больше, требуется дополнительная информация.

II. Восстановление констант  $k_1$  и  $k_2$  по данным [40]:

$[C]/[A]_0$	0,3	0,4	0,6	0,7
Время, мин	15,87	20,02	29,80	36,24
Номер опыта	1	2	3	4

Пусть  $(k_1 t)_i$  — значение  $k_1 t$  в  $i$ -м опыте. Так как  $(k_1 t)_{i+1}/(k_1 t)_i = t_{i+1}/t_i$ , то из расчетных значений  $k_1 t$  можно найти  $K$ . В нашем примере это либо  $K = 2$ , либо  $K = 0,5$ . В первом случае  $k_1 = 0,05 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,1 \text{ мин}^{-1}$ , во втором — наоборот,  $k_1 = 0,1 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_2 = 0,05 \text{ мин}^{-1}$ .

### 5.7. РАСЧЕТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ $k_1$ и $k_2$ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ ПО ДАННЫМ О СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЧЕРЕЗ ОДИНАКОВЫЕ ИНТЕРВАЛЫ ВРЕМЕНИ

Наличие данных о степени превращения исходного вещества  $A$  в продукт  $C$ , относящихся к равноотстоящим моментам времени, дает возможность, не прибегая к операции подгонки значения отношения  $K = k_1/k_2$ , как это делалось в разд. 5.6, рассчитать значения констант, используя лишь две программы: программу МНК (прг. 39) и программу решения квадратного уравнения (прг. 40).

Преобразуем соотношение (1) из разд. 5.6 к виду:

$$H(t) = 1 - \frac{[C]}{[A]_0} = \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t),$$

или, вводя обозначения  $C_1 = k_2/(k_2 - k_1)$ ,  $C_2 = -k_1/(k_2 - k_1)$ :

$$H(t) = C_1 \exp(-k_1 t) + C_2 \exp(-k_2 t). \quad (1)$$

Функция (1) является решением разностного уравнения второго порядка:

$$H(t+2) + p H(t+1) + q H(t) = 0. \quad (2)$$

Коэффициенты  $p$  и  $q$  могут быть вычислены по данным о зависимости  $H(t)$  не менее чем для четырех равноотстоящих значений  $t$ . Практически расчет параметров  $k_1$  и  $k_2$  сводится к выбору постоянного промежутка времени («масштаба»)  $\tau$  между измерениями  $H$ , нахождению на основе уравнения (2), представленного в виде [43]:

$$H(t + 2\tau)/H(t) = (-q) + (-p) H(t + \tau)/H(t), \quad (3)$$

значений  $p$  и  $q$  (например методом наименьших квадратов — программа 39) и вычислению корней ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ) квадратного уравнения (прг. 40):

$$\lambda^2 + p\lambda + q = 0, \quad (4)$$

которые логарифмической зависимостью связаны с искомыми параметрами:

$$k_1 = -(1/\tau) \ln \lambda_1; \quad k_2 = -(1/\tau) \ln \lambda_2. \quad (5)$$

**Программа 39. Нахождение коэффициентов  $(-q)$  и  $(-p)$  уравнения (3)**

00	СХ	0Г	19	÷	13	38	+	10	57	КП↑	LE	76	÷	13
01	П1	41	20	П8	48	39	П5	45	58	FL0	5Г	77	Π0	40
02	П2	42	21	ИП9	69	40	ИП7	67	59	54	54	78	С/Π	50
03	П3	43	22	ПД	4Г	41	FX <sup>2</sup>	22	60	ИП2	62	79	ИΠ0	60
04	П4	44	23	ИПС	6С	42	ИП4	64	61	ИП3	63	80	ИΠ5	65
05	П5	45	24	П9	49	43	+	10	62	×	12	81	ИΠ4	64
06	П6	46	25	ИП8	68	44	П4	44	63	—	11	82	÷	13
07	С/Π	50	26	ИП7	67	45	КИП6	Г6	64	ИΠ4	64	83	F√	21
08	ПД	4Г	27	×	12	46	ИΠ7	67	65	ИΠ2	62	84	×	12
09	С/Π	50	28	ИΠ1	61	47	ИΠ2	62	66	FX <sup>2</sup>	22	85	ΠВ	4L
10	П9	49	29	+	10	48	+	10	67	—	11	86	С/Π	50
11	С/Π	50	30	Π1	41	49	Π2	42	68	Π4	44	87	ИΠВ	6L
12	ΠС	4С	31	ИΠ8	68	50	БΠ	51	69	ИΠ5	65	88	ИΠ2	62
13	ИΠ9	69	32	ИΠ3	63	51	11	11	70	ИΠ3	63	89	×	12
14	ИΠД	6Г	33	+	10	52	5	05	71	FX <sup>2</sup>	22	90	/—/	0L
15	÷	13	34	Π3	43	53	Π0	40	72	—	11	91	ИΠ3	63
16	Π7	47	35	ИΠ8	68	54	КИП↑	ГЕ	73	Π5	45	92	+	10
17	ИΠС	6С	36	FX <sup>2</sup>	22	55	ИΠ6	66	74	×	12	93	ΠА	4—
18	ИΠД	6Г	37	ИΠ5	65	56	÷	13	75	F√	21	94	С/Π	50

### Инструкция к прг. 39

Подготовка к работе: В/0 С/Π

Ввод исходных данных:  $\{H(t + i\tau) \text{ С/Π}\}$  (где  $i = 0, 1, 2, \dots$ )

Пуск программы и результат: БΠ 52 С/Π  $r$  ((ИΠ0)) С/Π  $-p$  ((ИΠВ)) С/Π  $-q$  ((ИΠА))



**Программа 40. Нахождение корней  
квадратного уравнения (4)**

00	ПО	40	08	ИПО	60	16	$Fx \geq 0$	59	24	$\div$	13	32	XY	14
01	С/П	50	09	С/П	50	17	28	28	25	FBx	0	33	ИПО	60
02	$\uparrow$	0E	10	$\times$	12	18	XY	14	26	БП	51	34	$\div$	13
03	2	02	11	FBx	0	19	$Fx < 0$	5C	27	33	33	35	С/П	50
04	$\div$	13	12	F,	25	20	23	23	28	$\div$	0L			
05	$\div$	0L	13	—	11	21	XY	14	29	$\sqrt{\quad}$	21			
06	$\uparrow$	0E	14	$F\sqrt{\quad}$	21	22	$\div$	0L	30	ИПО	60			
07	$Fx^2$	22	15	КНОП	54	23	+	10	31	$\div$	13			

**Инструкция к прг. 40**

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных, пуск программы и результат:*

1 В0 С/П 1 р С/П 1 q С/П  $\lambda_1$  ((ИПО)) XY  $\lambda_2$  ((ИП1))

Если окажется, что дискриминант отрицателен, то на экране высвечивается ЕГГОГ — это свидетельствует об отсутствии вещественных корней.

**Контрольный пример.** Рассчитаем значения  $k_1$  и  $k_2$  по данным:

$t$ , мин	1	5	9	13	17	21	25
$H(t)$	0,9954	0,9158	0,7951	0,6713	0,5588	0,4616	0,3798

После применения программ 39 и 40 имеем:  $r = 1,0000037$ ;  $(-p) = 1,2677023$ ,  $(-q) = -0,3675643$ ,  $\lambda_1 = 0,81879162$ ,  $\lambda_2 = 0,44891067$ ,  $k_1 = 0,049981425$ ,  $k_2 = 0,20023285$ .

По вычисленным значениям  $k_1$  и  $k_2$  можно, используя формулу (1), рассчитать значения  $H^p(t)$  и сравнить их с приведенными выше.

**Программа 41. Вычисление  $H^p(t)$**

00	ПД	4Г	05	ИП2	62	10	$\div$	0L	15	ИП2	62
01	ИП1	61	06	$\times$	12	11	$Fe^x$	16	16	ИП1	61
02	$\times$	12	07	ИПД	6Г	12	ИП1	61	17	—	11
03	$\div$	0L	08	ИП2	62	13	$\times$	12	18	$\div$	13
04	$Fe^x$	16	09	$\times$	12	14	—	11	19	С/П	50

**Инструкция к прг. 41**

*Подготовка к работе:*  $k_1$  П1  $k_2$  П2

*Ввод исходных данных:*  $t$  В/0

*Пуск программы и результат:* С/П  $H^p(t)$

Результаты расчета:

$t$ , мин	1	5	9	13	17	21	25
$H^p(t)$	0,99539	0,91573	0,79501	0,67124	0,55872	0,46156	0,37976

Здесь приведены лишь пять значащих цифр величины  $H^p(t)$ .

З а м е ч а н и я. 1. Соотношения типа (1)–(5) могут быть использованы для вычисления констант  $k_1$  и  $k_2$  и определения начальной концентрации реагента  $[A]_0$  по данным о значениях концентрации промежуточного продукта В через одинаковые моменты времени. Действительно, так как

$$[B] = ([A]_0 k_1 / (k_2 - k_1)) (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \quad (6)$$

или иначе

$$[B] = C_1 \exp(-k_1 t) + C_2 \exp(-k_2 t); \quad C_1 + C_2 = 0$$

все, что написано выше об уравнении (1), оказывается полностью применимым и к уравнению (6). После вычисления значений  $k_1$  и  $k_2$  нетрудно рассчитать  $C_1 = [B]/(\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t))$  и определить начальную концентрацию реагента  $[A]_0 = C_1(k_2 - k_1)/k_1$ .

Проиллюстрируем это следующим примером: пусть задана зависимость  $[B](t)$ :

$t$	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
$[B](t)$	156	290	320	327	295	255	222	152	130	115	102

Результаты проведенных вычислений:  $r = 0,98855951$ ,  $(-p) = 1,3114355$ ,  $(-q) = -0,3896978$ ,  $\lambda_1 = 0,85638655$ ,  $\lambda_2 = 0,45504894$ ,  $k_1 = 0,07751675$ ,  $k_2 = 0,3936752$ . Определение  $C_1$  возможно по программе 42 или 5.

#### Программа 42. Вычисление $C_1$

00	XY	14	*03	×	12	06	ИПД	6Г	09	/—/	01	12	÷	13
01	ПД	4Г	04	/—/	01	07	ИП2	62	10	Fe <sup>x</sup>	16	13	С/П	50
02	ИП1	61	05	Fe <sup>x</sup>	16	08	×	12	11	—	11			

#### Инструкция к прг. 42

Подготовка к работе:  $k_1$  П1  $k_2$  П2

Ввод исходных данных:  $t \uparrow [B](t)$

Пуск программы и результат: В/0 С/П  $C_1$

Результаты расчета:

$t$	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
$C_1$	622	597	594	632	629	617	618	490	488	503	520

(приведены округленные результаты); среднее значение  $C_1 = 570$  при среднем квадратичном, равном 60 (см. программу 1).

2. Соотношения типа (1) и (2) могут быть непосредственно использованы для вычисления параметров  $k_1$  и  $k_2$  и постоянных  $C_1$  и  $C_2$ . Для нахождения значений  $p$  и  $q$  легко записать нормальные уравнения МНК в виде:

$$\underbrace{\sum H(t+2)H(t+1)}_{b_2} = p \underbrace{\sum H^2(t+1)}_{a_{22}} + q \underbrace{\sum H(t+1)H(t)}_{a_{12}}, \quad (7)$$

$$\underbrace{\sum H(t+2)H(t)}_{b_1} = p \underbrace{\sum H(t+1)H(t)}_{a_{12}} + q \underbrace{\sum H^2(t)}_{a_{11}}.$$

После вычисления сумм  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{22}$ ,  $b_1$  и  $b_2$  значения  $p$  и  $q$  определяют по формулам Крамера (программа 43):

$$p = (b_1 a_{12} - b_2 a_{11}) / (a_{12}^2 - a_{11} a_{22}),$$

$$q = (b_2 a_{12} - b_1 a_{22}) / (a_{12}^2 - a_{11} a_{22}).$$

Далее для расчета  $k_1$  и  $k_2$  в соответствии с соотношениями (5) используют корни  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  квадратного уравнения (4) и временной интервал  $\tau$ .

После вычисления  $k_1$  и  $k_2$  составляют нормальные уравнения МНК относительно  $C_1$  и  $C_2$ :

$$\underbrace{\sum H(t) \exp(-k_1 t)}_{b_2} = C_1 \underbrace{\sum (\exp(-k_1 t))^2}_{a_{22}} + C_2 \underbrace{\sum \exp(-(k_1 + k_2)t)}_{a_{12}},$$

$$\underbrace{\sum H(t) \exp(-k_2 t)}_{b_1} = C_1 \underbrace{\sum \exp(-k_1 + k_2)t}_{a_{12}} + C_2 \underbrace{\sum (\exp(-k_2 t))^2}_{a_{11}}.$$

Значения  $C_1$  и  $C_2$  определяют аналогичным образом по формулам Крамера (программа 43М).

### Программа 43. Решение уравнений (7)

00	П1	41	20	П2	42	40	П6	46	60	—	11	80	Fx <sup>2</sup>	22
01	П2	42	21	ИП7	67	41	ИП8	68	61	П9	49	81	ИПВ	6L
02	П3	43	22	ИП6	66	42	П7	47	62	Fx ≠ 0	57	82	+	10
03	П4	44	23	×	12	43	СХ	0Г	63	95	95	83	Fx ≥ 0	59
04	П5	45	24	ИП3	63	44	С/П	50	64	÷	13	84	96	96
05	С/П	50	25	+	10	45	П8	48	65	ПА	4—	85	F√—	21
06	П8	48	26	П3	43	46	БП	51	66	ИП3	63	86	ПД	4Г
07	F,	25	27	ИП7	67	47	11	11	67	ИП5	65	87	ИП0	60
08	П7	47	28	ИП8	68	48	ИП4	64	68	×	12	88	+	10
09	F,	25	29	×	12	49	ИП3	63	69	ИП4	64	89	ПС	4С
10	П6	46	30	ИП5	65	50	×	12	70	ИП2	62	90	ИП0	60
11	ИП6	66	31	+	10	51	ИП5	65	71	×	12	91	ИПД	6Г
12	Fx <sup>2</sup>	22	32	П5	45	52	ИП1	61	72	—	11	92	—	11
13	ИП1	61	33	ИП6	66	53	×	12	73	ИП9	69	93	ПД	4Г
14	+	10	34	ИП8	68	54	—	11	74	÷	13	94	С/П	50
15	П1	41	35	×	12	55	ИП3	63	75	ПВ	4L	95	9	09
16	ИП7	67	36	ИП4	64	56	Fx <sup>2</sup>	22	76	ИПА	6—	96	9	09
17	Fx <sup>2</sup>	22	37	+	10	57	ИП1	61	77	2	02	97	С/П	50
18	ИП2	62	38	П4	44	58	ИП2	62	78	÷	13			
19	+	10	39	ИП7	67	59	×	12	79	П0	40			

### Инструкция к прг. 43

Подготовка к работе: СХ В/0 С/П

Ввод исходных данных ( $i \geq 3$ ):

$H(t) \uparrow H(t + \tau) \uparrow H(t + 2\tau)$  С/П 0 {H(t + iτ) С/П}

Пуск программы и результат:

БП 48 С/П  $\left\{ \begin{array}{l} \lambda_2 \text{ ((ИПД)) ИПС } \lambda_1 \\ 99 \text{ определитель системы равен нулю} \\ 9 \text{ корни комплексные} \end{array} \right.$

Для расчета  $k_1$  и  $k_2$  по формуле:  $k_l = -(1/\tau) \ln \lambda_l$ ;  $l = 1, 2$  выполнить команды:

$$\lambda_l F \ln \tau \div /- / \lambda_l$$

**Программа 43М (приведены изменения  
в предыдущей программе)**

06	П6	46	19	ИП7	67	32	ИП4	64	45	ПЗ	43	85	ИПД	6Г
07	ХУ	14	20	FX <sup>2</sup>	22	33	+	10	46	БП	51	86	×	12
08	ПО	40	21	ИП2	62	34	П4	44	47	05	05	87	/—/	0L
09	ИПС	6С	22	+	10	35	ИП8	68				88	Fe <sup>x</sup>	16
10	×	12	23	П2	42	36	FX <sup>2</sup>	22	76	С/П	50	89	ИПВ	12
11	/—/	0L	24	ИП0	60	37	ИП1	61	77	ПО	40	90	×	6L
12	Fe <sup>x</sup>	16	25	ИПД	6Г	38	+	10	78	ИПС	6С	91	+	10
13	П7	47	26	×	12	39	П1	41	79	×	12	92	С/П	50
14	ИП6	66	27	/—/	0L	40	ИП7	67	80	/—/	0L	93	КНОП	54
15	×	12	28	Fe <sup>x</sup>	16	41	ИП8	68	81	Fe <sup>x</sup>	16	94	КНОП	54
16	ИП5	65	29	П8	48	42	×	12	82	ИПА	6—	95	9	09
17	+	10	30	ИП6	66	43	ИП3	63	83	×	12	96	9	09
18	П5	45	31	×	12	44	+	10	84	ИП0	60	97	С/П	50

### Инструкция к прг. 43М

*Подготовка к работе:*  $k_1$  ПС  $k_2$  ПД СХ В/0 С/П

*Ввод исходных данных:*  $(i \geq 0): \{(t + i\tau) \uparrow H(t + i\tau) \text{ С/П}\}$

*Запуск программы и результат:*

БП 48 С/П  $\left\{ \begin{array}{l} C_2 \text{ ((ИПВ)) ИПА } C_1 \\ 99 \text{ определитель системы равен нулю} \end{array} \right.$

Для вычисления  $H^p(t)$  выполнить команды:

$t$  БП 77 С/П  $H^p(t)$

**Контрольный пример к прг. 43 и 43 М**

$t$	1	3	5	7	9	11
$H(t)$	156	290	320	327	295	255
$H^p(t)$	154,7	294,1	327,4	313,9	282,2	245,6

$t$	13	15	17	19	21
$H(t)$	222	152	130	115	102
$H^p(t)$	210,0	177,7	149,6	125,5	105,0

*Результат применения прг. 43:*  $\lambda_1 = 0,83476061$ ,  $\lambda_2 = 0,49626329$ ,  $k_1 = 0,09030515$ ,  $k_2 = 0,35032435$ .

*Результат применения прг. 43М:*  $C_1 = 702,74205$ ,  $C_2 = -691,82548$ .

Округленные до 0,1 значения  $H^p(t) = C_1 \exp(-k_1 t) + C_2 \exp(-k_2 t)$  приведены выше.

### 5.8. РАСЧЕТ КРИВЫХ НЕПРЕРЫВНОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЛЕТУЧЕГО ПРОДУКТА ЖИДКОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Концентрация летучего продукта, находящегося вне реактора в момент времени  $t$ , описывается уравнением;

$$C(t) = b \frac{k_1 a}{k_1 - a} \left[ \frac{1 - a\xi V_r/\omega}{1 - aV_r/\omega} \exp(-at) - \frac{1 - k_1\xi V_r/\omega}{1 - k_1V_r/\omega} \exp(-k_1t) + \left( \frac{1 - k_1\xi V_r/\omega}{1 - k_1V_r/\omega} - \frac{1 - a\xi V_r/\omega}{1 - aV_r/\omega} \right) \exp(-t/(V_r/\omega)) \right];$$

$$a = \omega/(KV_{ж}); \quad b = A_0 V_{ж}/\omega.$$

Здесь  $k_1$  — константа скорости реакции разложения реагента;  $\xi$  — параметр, характеризующий инерционность перемешивания;  $V_r$  — объем газового пространства над жидкостью в реакторе («мертвый объем»);  $\omega$  — скорость потока газа-носителя, увлекающего летучий продукт;  $K$  — коэффициент распределения летучего продукта (равный отношению массо-объемных концентраций продукта в жидкости и газе);  $V_{ж}$  — объем жидкой фазы, в которой протекает реакция первого порядка с образованием летучего продукта;  $A_0$  — начальная концентрация реагента

Ниже приведена программа 44, позволяющая рассчитать концентрацию летучего продукта реакции первого порядка.

**Программа 44. Расчет концентрации летучего продукта реакции первого порядка**

00 ПД 4Г	15 ИПА 6—	30 X 12	45 ИПЗ 63	60 ÷ 13
01 ИПА 6—	16 ИПД 6Г	31 1 01	46 — 11	61 ИПВ 6L
02 ИП2 62	17 X 12	32 — 11	47 ИПД 6Г	62 X 12
03 X 12	18 Fe <sup>x</sup> 16	33 ÷ 13	48 ИПС 6С	63 С/П 50
04 ИПС 6С	19 X 12	34 П4 44	49 ÷ 13	64 ÷ 13
05 X 12	20 П9 49	35 ИП1 61	50 Fe <sup>x</sup> 16	65 ПС 4С
06 1 01	21 ИП1 61	36 ИПД 6Г	51 X 12	66 С/П 50
07 — 11	22 ИП2 62	37 X 12	52 + 10	67 ÷ 13
08 ИПА 6—	23 X 12	38 Fe <sup>x</sup> 16	53 ИП1 61	68 X 12
09 ИПС 6С	24 ИПС 6С	39 X 12	54 X 12	69 ПВ 4L
10 X 12	25 X 12	40 /—/ 0L	55 ИПА 6—	70 С/П 50
11 ! 01	26 1 01	41 ИП9 69	56 X 12	71 X 12
12 — 11	27 — 11	42 + 10	57 ИП1 61	72 ÷ 13
13 ÷ 13	28 ИП1 61	43 П9 49	58 ИПА 6—	73 ПА 4—
14 ПЗ 43	29 ИПС 6С	44 ИП4 64	59 — 11	74 С/П 50

### Инструкция к прг. 44

**Подготовка к работе:** Значения величин  $k_1$ ,  $\xi$  и  $V_r/\omega$  помещают соответственно в регистры 1, 2 и С; если  $a$  и  $b$  известны, то их вводят в регистры А и В соответственно, в противном случае:  $V_r \uparrow \omega$  БП 64 С/П  $A_0 \uparrow V_{ж} \uparrow \omega$  БП 67 С/П  $\omega \uparrow K \uparrow V_{ж}$  БП 71 С/П

**Ввод исходных данных:**  $t$  /—/

**Пуск программы и результат:** В/0 С/П  $C(t)$

**Контрольный пример.** Пусть  $k_1 = 0,05$ ,  $a = 0,1$ ,  $\omega = V_r = 20$  и  $b = 1000$ . Тогда в зависимости от значений  $\xi$ , задавая набор значений  $t$ , можно для каждого из них рассчитать концентрацию  $C(t)$ , как это видно из приведенных ниже данных:

$t$	$\xi$			
	-0,5	0	0,5	1
2	3,2957638	5,0673944	6,8390328	8,610671
4	10,293392	11,80928	13,325174	19,200659
6	15,924105	17,016286	18,108472	14,841068
.....				
50	8,0704448	7,8918646	7,7132846	7,5347052

## 6. РАСЧЕТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

### 6.1. ОЦЕНКА ОПТИМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ГАЗА-НОСИТЕЛЯ ПО СООТНОШЕНИЮ ВАН-ДЕЕМТЕРА

Эффективность газохроматографических колонок является функцией средней скорости газа-носителя. Для насадочных колонок эта зависимость в первом приближении может быть охарактеризована так называемым уравнением Ван-Деемтера [44]:

$$H = A + B/F + CF.$$

Здесь  $H$  — высота, эквивалентная теоретической тарелке, т. е.  $H = L/N$ ;  $L$  — длина колонки;  $N$  — ее эффективность в теоретических тарелках;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — коэффициенты, характеризующие вклады различных видов диффузии в размывания хроматографических зон анализируемых компонентов;  $F$  — средняя объемная (или пропорциональная ей средняя линейная) скорость газа-носителя.

Одним из критериев оптимальных условий газохроматографического анализа является выбор такой скорости газа-носителя, при которой эффективность колонки  $N$  максимальна (соответствует минимуму  $H$ ). Значения  $N$  легко можно оценить по параметрам хроматографических пиков любых соединений в изотермических условиях анализа:

$$N = 16 (t_R/\omega_B)^2 = 5,54 (t_R/\omega_{0,5})^2.$$

Здесь  $t_R$  — времена или расстояния (на диаграммной ленте) удерживания анализируемого вещества;  $\omega_B$  и  $\omega_{0,5}$  — ширина хроматографических пиков в основании или на половине высоты.

При использовании вместо значений  $t_R$  исправленных времен удерживания  $t'_R = t_R - t_0$  величину  $N'$  называют числом эффек-

тивных теоретических тарелок и применяют для характеристики капиллярных колонок.

Оценку оптимальной скорости газа-носителя  $F_{\text{опт}}$  и соответствующей ей максимальной эффективности колонки  $N_{\text{макс}}$  удобнее всего проводить по трем определениям  $N$  при различных значениях  $F$ . Необходимые для расчетов коэффициенты  $A$ ,  $B$  и  $C$  могут быть найдены решением системы уравнений:

$$\begin{cases} H_1 = A + B/F_1 + CF_1, \\ H_2 = A + B/F_2 + CF_2, \\ H_3 = A + B/F_3 + CF_3. \end{cases}$$

Отсюда:

$$A = H_3 - B/F_3 - CF_3, \quad B = F_2 F_3 \left( C - \frac{H_2 - H_3}{F_2 - F_3} \right),$$

$$C = \frac{F_1 (H_1 - H_3) (F_2 - F_3) - F_2 (H_2 - H_3) (F_1 - F_3)}{(F_1 - F_2) (F_1 - F_3) (F_2 - F_3)}.$$

Программа 45 предназначена для определения  $F_{\text{опт}} = \sqrt{B/C}$ , соответствующей ей максимальной эффективности колонки и оценки эффективности при других скоростях газа-носителя.

Программа 45. Оценка оптимальной скорости газа-носителя

00	П1	41	20	—	11	40	ИП1	61	60	ИП6	66	80	+	10
01	ХУ	14	21	П8	48	41	ИП2	62	61	ХУ	14	81	ИПС	6С
02	F1/x	23	22	ИП1	61	42	—	11	62	—	11	82	ИПД	6Г
03	П4	44	23	ИП3	63	43	ИП9	69	63	ИПС	6С	83	×	12
04	С/П	50	24	—	11	44	ИП0	60	64	ИП3	63	84	+	10
05	П2	42	25	П9	49	45	×	12	65	×	12	85	F1/x	23
06	ХУ	14	26	ИП2	62	46	×	12	66	—	11	86	ПП	53
07	F1/x	23	27	ИП3	63	47	÷	13	67	ПА	4—	87	91	91
08	П5	45	28	—	11	48	ПС	4С	68	ИПВ	6L	88	С/П	50
09	С/П	50	29	П0	40	49	ИП8	68	69	ИПС	6С	89	БП	51
10	П3	43	30	ИП7	67	50	ИП0	60	70	÷	13	90	76	76
11	ХУ	14	31	ИП1	61	51	÷	13	71	F√	21	91	2	02
12	F1/x	23	32	×	12	52	—	11	72	ПД	4Г	92	F1/x	23
13	П6	46	33	×	12	53	ИП2	62	73	ПП	53	93	+	10
14	ИП4	64	34	ИП9	69	54	ИП3	63	74	91	91	94	П9	49
15	ХУ	14	35	ИП8	68	55	×	12	75	С/П	50	95	КИП9	Г9
16	—	11	36	ИП2	62	56	×	12	76	ИПВ	6L	96	ИП9	69
17	П7	47	37	×	12	57	ПВ	4L	77	ХУ	14	97	В/0	52
18	ИП5	65	38	×	12	58	ИП3	63	78	÷	13			
19	ИП6	66	39	—	11	59	÷	13	79	ИПА	6—			

### Инструкция к прг. 45

Подготовка к работе: В/0

Ввод исходных данных:  $N_1 \uparrow F_1$  С/П  $N_2 \uparrow F_2$  С/П  $N_3 \uparrow F_3$

Вычисления по программе: С/П  $F_{\text{опт}}$  С/П  $N_{\text{макс}}$

Замечания. Для расчета эффективности колонки при других скоростях газа-носителя используется последовательность команд:

$$\{F_i \text{ ПД С/П } N_i\}$$

В программе предусмотрено округление рассчитанных величин  $F_{\text{опт}}$ ,  $N_{\text{макс}}$  и  $N_i$  до целых значений поскольку большая точность практически не требуется.

**Контрольный пример.**  $N_1 = 1250$ ,  $F_1 = 50$ ,  $N_2 = 1300$ ,  $F_2 = 40$ ,  $N_3 = 500$ ,  $F_3 = 5$ ;

**Ответ:**  $F_{\text{опт}} = 34$ ,  $N_{\text{макс}} = 1310$ ; 50 ПД С/П 1250

¶

## 6.2. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ПРИВЕДЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК КОЛОНКИ К БЕЗГРАДИЕНТНОМУ РЕЖИМУ (ФАКТОР МАРТИНА)

Газохроматографическая колонка работает в режиме градиента давления газа-носителя  $P_0 > P$ , где  $P_0$  — входное давление;  $P$  — давление на выходе (как правило близко к атмосферному). По этой причине ряд характеристик процесса, прежде всего объемная и линейная скорости газа-носителя, его плотность, изменяются по длине колонки. Связь между измеряемыми на выходе колонки значениями этих параметров и их средними значениями осуществляется с помощью безразмерного поправочного коэффициента  $j$ , учитывающего перепад давления в колонке [44, 45]:

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_0/P)^2 - 1}{(P_0/P)^3 - 1}.$$

Таблицы значений коэффициента  $j$  при различных давлениях  $P_0$  и  $P > 1$  содержатся в большинстве руководств по газовой хроматографии. Простейшая программа для вычисления  $j$  может рассматриваться как составной элемент более сложных программ.

Как правило, на приборе регистрируется не полное входное давление, а избыточное  $P' = P_0 - P$ , причем единицы его измерения могут быть самыми различными. Поскольку атмосферное давление также может быть выражено в различных единицах (мм рт. ст., Па или атм), то расчетная формула для  $j$  должна включать коэффициент пересчета единиц давления:

$$j = \frac{3}{2} \frac{kP'/P + 2}{(kP'/P)^2 + 3kP'/P + 3}.$$



Коэффициент  $k$  может принимать следующие значения:

Избыточное входное давление на приборе $P'$	Атмосферное давление		
	мм рт. ст.	Па	атм
атм	760	$1,013 \cdot 10^5$	1
Па	$7,50 \cdot 10^{-3}$	1	$9,869 \cdot 10^{-6}$
Мбар	0,750	100	$9,869 \cdot 10^{-4}$
ат (кгс/см <sup>2</sup> )	735,6	9,806	0,968
$psi \left( \frac{\text{фунт}}{\text{дюйм}^2} \right)$	51,715	6895	$6,805 \cdot 10^{-2}$

**Программа 46. Расчет коэффициента приведения  
к безградиентному режиму**

00	ПО	40	05	÷	13	10	+	10	15	÷	13	20	С/П	50
01	С/П	50	06	1	01	11	↑	0E	16	1	01	21	БП	51
02	ИП1	61	07	+	10	12	$Fx^2$	22	17	,	0—	22	02	02
03	×	12	08	ПЗ	43	13	ИПЗ	63	18	5	05			
04	ИП0	60	09	1	01	14	—	11	19	×	12			

**Инструкция к прг. 46**

*Подготовка к работе:*  $k$  П1 В/0

*Ввод исходных данных:*  $P_{\text{атм}}$  С/П { $P'$ }

*Вычисления по программе:* С/П  $j$ }

**Контрольный пример.**  $P_{\text{атм}} = 760$  мм рт. ст. ( $k = 735,6$ ),  $P' = 0,1$ .  
**Ответ:**  $j = 0,95316217$ .

### 6.3. РАСЧЕТ ОБЪЕМОВ УДЕРЖИВАНИЯ

Вычисление объемов удерживания анализируемых веществ по их параметрам удерживания ( $t_R$ ,  $t_0$ ) и характеристикам процесса хроматографического разделения ( $F$ ,  $T$ ,  $P$  или  $P'$ ,  $m$ ) проводится по несложным формулам. Однако многообразие форм представления данных по объемам удерживания и имеющиеся отдельные несоответствия в терминологии (ср., например, [46, 47]), делают использование стандартной программы для их вычисления весьма актуальной.

Предлагаемый вариант программы служит для последовательного вычисления следующих четырех величин:

$V'_R = F(t_R - t_0)$  — приведенный объем удерживания;

$V_N = jV'_R$  — исправленный приведенный объем удерживания (с учетом градиента давления в колонке);

$V_g^T = V_N/m$  — удельный объем удерживания, соответствующий рабочей температуре хроматографической колонки  $T$ ;

$V_g = V_g^T \cdot 273,15/T$  — абсолютный объем удерживания (соответствует удельному объему удерживания при температуре  $T$ , приведенному к объему газа при температуре 273 К).

Исходными данными для расчетов являются:

$t_R$  — время удерживания анализируемого соединения при температуре колонки  $T$ , мин;  $t_0$  — время удерживания несорбируемого газа, мин;  $F$  — объемная скорость газа-носителя на выходе колонки, мл/мин;  $m$  — масса жидкой фазы или твердого сорбента в колонке, г;  $i$  — безразмерный поправочный коэффициент, учитывающий перепад давления в колонке (см. программу 46), для вычисления которого необходимы данные об атмосферном давлении, входном давлении газа-носителя на приборе ( $P$  и  $P'$ ) и соответствующем им коэффициенте пересчета единиц давления ( $k$ ).

Единицы измерения всех вычисляемых по программе значений  $V$  — мл/г.

#### Программа 47. Расчет объемов удерживания

00 1	01	12 5	05	24 С/П	50	36 ИПА	6—	48 1	01
01 С/П	50	13 С/П	50	25 ПП	53	37 +	10	49 +	10
02 П1	41	14 П5	45	26 40	40	38 ÷	13	50 ↑	0E
03 2	02	15 6	06	27 ИП7	67	39 С/П	50	51 Fx <sup>2</sup>	22
04 С/П	50	16 С/П	50	28 ×	12	40 ИП6	66	52 ИП8	68
05 П2	42	17 П6	46	29 С/П	50	41 ИПС	6C	53 —	11
06 3	03	18 ИП1	61	30 ИП4	64	42 ×	12	54 ÷	13
07 С/П	50	19 ИП2	62	31 ÷	13	43 ИПВ	6L	55 1	01
08 П3	43	20 —	11	32 С/П	50	44 ÷	13	56 ,	0—
09 4	04	21 ИП3	63	33 ИПА	6—	45 1	01	57 5	05
10 С/П	50	22 ×	12	34 ×	12	46 +	10	58 ×	12
11 П4	44	23 П7	47	35 ИП5	65	47 П8	48	59 В/0	52

#### Инструкция к прг. 47

Подготовка к работе: 273,15 ПА  $P_{атм}$  ПВ  $k$  ПС В/0

Ввод исходных данных: С/П 1  $t_R$  С/П 2  $t_0$  С/П 3  $F$  С/П 4  $m$   
С/П 5  $T$  С/П 6  $P'$

Вычисления по программе: С/П  $V'_R$  С/П  $V_N$  С/П  $V_g^T$  С/П  $V_g$

З а м е ч а н и е. Для предотвращения случайных ошибок при вводе последовательности 6 чисел в программе предусмотрена цифровая индикация номера каждого следующего вводимого значения.

Контрольный пример. 273,15 ПА 760 ПВ 735,6 ПС;  $t_R = 5,6$ ,  $t_0 = 0,17$ ,  $F = 45$ ,  $m = 2,8$ ,  $T = 100$ ,  $P' = 0,11$ .

Ответ:  $V'_R = 244,35$ ,  $V_N = 231,80229$ ,  $V_g^T = 82,786532$ ,  $V_g = 60,600672$ .

#### 6.4. РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ УДЕРЖИВАНИЯ НЕСОРБИРУЕМОГО ГАЗА (ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ)

Время удерживания несорбируемого газа является одним из важнейших параметров в газовой хроматографии, поскольку в большинство расчетных формул входят значения не абсолютных времен удерживания анализируемых соединений  $t_R$ , а так называемых приведенных времен  $t'_R = t_R - t_0$ .

Параметр  $t_0$  в ряде случаев может быть определен экспериментально (например, приравнивается времени удерживания метана). На практике более удобно оценивать его расчетными методами, простейшим из которых является расчет по неприведенным временам удерживания трех нормальных линейных гомологов, т. е. соединений, различающихся по составу на гомологическую разность  $\text{CH}_2$ . Чаще всего в качестве таких соединений выбирают последовательно выходящие из колонки алканы с числом атомов углерода, отличающимся на единицу [47]:

$$t_0 = \frac{t_2^2 - t_1 t_3}{2t_2 - t_1 - t_3} \quad (t_1 < t_2 < t_3).$$

Простейшая программа для вычисления  $t_0$  в этом случае сравнительно редко используется независимо от других вычислений и чаще всего входит в качестве подпрограммы в более сложные алгоритмы. В программе предусмотрено округление результата вычислений до двух значащих цифр после запятой (команды с адресами 17—28, которые при необходимости могут быть исключены).

**Программа 48. Расчет времени удерживания несорбируемого газа**

00	П1	41	06	П3	43	12	ИП3	63	18	F10*	15	24	П9	49
01	С/П	50	07	×	12	13	—	11	19	П4	44	25	КИП9	Г9
02	П2	42	08	—	11	14	ИП1	61	20	×	12	26	ИП9	69
03	Fx <sup>2</sup>	22	09	ИП2	62	15	—	11	21	2	02	27	ИП4	64
04	XY	14	10	2	02	16	÷	13	22	F1/x	23	28	÷	13
05	С/П	50	11	×	12	17	2	02	23	+	10	29	С/П	50

#### Инструкция к прг. 48

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:*  $t_1$  С/П  $t_2$  С/П  $t_3$

*Вычисления по программе:* С/П  $t_0$

**Контрольный пример.** Времена удерживания метана, этана и пропана на насадочной колонке с Силипором 600 при 100 °С составляют 1,96, 2,83 и 4,53 мин соответственно.

*Ответ:*  $t_0 = 1,05$ .

Параметр  $t_0$ , вычисляемый по неисправленным временам удерживания трех реперных алканов, характеризуется весьма большой случайной составляющей погрешности (в основном определяется точностью измерения значений  $t_1$ ), которую нередко следует приводить для характеристики получаемых результатов:

$$\Delta t_0 = \sqrt{\left(\frac{\partial t_0}{\partial t_1} \Delta t_1\right)^2 + \left(\frac{\partial t_0}{\partial t_2} \Delta t_2\right)^2 + \left(\frac{\partial t_0}{\partial t_3} \Delta t_3\right)^2},$$

причем

$$\frac{\partial t_0}{\partial t_1} = \frac{(t_3 - t_2)^2}{(2t_2 - t_1 - t_3)^2}; \quad \frac{\partial t_0}{\partial t_2} = 2 \frac{t_2(t_2 - t_1 - t_3) + t_1 t_3}{(2t_2 - t_1 - t_3)^2};$$

$$\frac{\partial t_0}{\partial t_3} = \frac{(t_2 - t_1)^2}{(2t_2 - t_1 - t_3)^2}.$$

**Программа 49. Расчет времени удерживания несобиремого газа с оценкой погрешности результата**

00	П4	44	16	ИП1	61	32	FX <sup>2</sup>	22	48	×	12	64	FX <sup>2</sup>	22
01	ХУ	14	17	ИП3	63	33	ИП4	64	49	ИП7	67	65	ИПВ	6L
02	П1	41	18	+	10	34	×	12	50	FX <sup>2</sup>	22	66	FX <sup>2</sup>	22
03	С/П	50	19	ИП2	62	35	ПА	4—	51	÷	13	67	+	10
04	П5	45	20	2	02	36	ИП2	62	52	ИП5	65	68	ИПА	6—
05	ХУ	14	21	×	12	37	ИП1	61	53	×	12	69	FX <sup>2</sup>	22
06	П2	42	22	—	11	38	—	11	54	ПВ	4L	70	+	10
07	С/П	50	23	П7	47	39	ИП3	63	55	ИП2	62	71	F√	21
08	П6	46	24	÷	13	40	—	11	56	ИП1	61	72	С/П	50
09	ХУ	14	25	П0	40	41	ИП2	62	57	—	11	73	ИП0	60
10	П3	43	26	С/П	50	42	×	12	58	ИП7	67	74	÷	13
11	ИП1	61	27	ИП3	63	43	ИП1	61	59	÷	13	75	2	02
12	×	12	28	ИП1	61	44	ИП3	63	60	FX <sup>2</sup>	22	76	F10*	15
13	ИП2	62	29	—	11	45	×	12	61	ИП6	66	77	×	12
14	FX <sup>2</sup>	22	30	ИП7	67	46	+	10	62	×	12	78	С/П	50
15	—	11	31	÷	13	47	2	02	63	ПС	4C			

### Инструкция к прг. 49

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:*  $t_1 \uparrow \Delta t_1$  С/П  $t_2 \uparrow \Delta t_2$  С/П  $t_3 \uparrow \Delta t_3$

*Вычисления по программе:* С/П  $t_0$  С/П  $\Delta t_0$  С/П  $\delta t_0$

**Замечание.** После окончания вычислений в регистрах памяти А—С содержатся составляющие суммарной погрешности  $\Delta t_0$  вида  $\left(\frac{\partial t_0}{\partial t_i}\right)$  для  $i = 1 - 3$ .

**Контрольный пример.**  $t_1 = 1,96$ ,  $t_2 = 2,83$ ,  $t_3 = 4,53$ ,  $\Delta t_i = 0,02$ .  
**Ответ:**  $t_0 = 1,0480722$ ,  $\Delta t_0 = 0,21124963$ ,  $\delta t_0 = 20,156018 \%$ ; ИПА 0,19175206  
ИПВ -0,085876034 ИПС 0,021974158

В некоторых случаях возникает необходимость оценки  $t_0$  по временам удерживания реперных алканов с произвольным чис-

лом атомов углерода  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$ , не обязательно отличающимся на единицу (в общем случае  $n_2 - n_1 \neq n_3 - n_2$ ). При этом процедура вычислений значительно усложняется, поскольку соответствующее уравнение для  $t_0$  может не иметь аналитического решения и следует применять численные методы:

$$(n_3 - n_2) \lg \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} - (n_2 - n_1) \lg \frac{t_3 - t_0}{t_2 - t_0} = 0.$$

Вычисление корня уравнения  $t_0$  в программе 50 проводится в границах от 0,01 до  $(t_1 - 0,01)$  вне зависимости от единиц измерения времени. Число итераций  $n = 10$  обеспечивает точность результата до второго знака после запятой.

**Программа 50. Расчет времени удерживания несорбируемого газа по неприведенным временам удерживания алканов с произвольным числом атомов углерода**

00	П1	41	16	—	11	32	ИПД	6Г	48	С/П	50	64	ИП9	69
01	ХУ	14	17	ПВ	4L	33	ХУ	14	49	П9	49	65	—	11
02	П2	42	18	FBx	0	34	×	12	50	ИП6	66	66	ИП2	62
03	С/П	50	19	ПП	53	35	Fx < 0	5C	51	ХУ	14	67	ИП9	69
04	П3	43	20	49	49	36	41	41	52	—	11	68	—	11
05	ХУ	14	21	ПД	4Г	37	ИПС	6C	53	ИП4	64	69	÷	13
06	П4	44	22	ИПА	6—	38	ПВ	4L	54	ИП9	69	70	F lg	17
07	С/П	50	23	ИПВ	6L	39	БП	51	55	—	11	71	ИП5	65
08	П5	45	24	+	10	40	45	45	56	÷	13	72	ИП3	63
09	ХУ	14	25	2	02	41	FBx	0	57	F lg	17	73	—	11
10	П6	46	26	÷	13	42	ПД	4Г	58	ИП3	63	74	×	12
11	ИП2	62	27	ПС	4C	43	ИПС	6C	59	ИП1	61	75	ИП8	68
12	2	02	28	ПП	53	44	ПА	4—	60	—	11	76	—	11
13	F10*	15	29	49	49	45	FL0	5Г	61	×	12	77	B/0	52
14	F1/x	23	30	Fx ≠ 0	57	46	22	22	62	П8	48			
15	ПА	4—	31	47	47	47	ИПС	6C	63	ИП4	64			

### Инструкция к прг. 50

*Подготовка к работе:* ввести число итераций  $n$  ПО В/0

*Ввод исходных данных:*  $t_1 \uparrow n_1$  С/П  $t_2 \uparrow n_2$  С/П  $t_3 \uparrow n_3$

*Вычисления по программе:* С/П  $t_0$

**З а м е ч а н и я.** При необходимости проверить точность ответа можно ввести дополнительное число итераций  $n_{\text{доп}}$  и продолжить вычисления последовательностью команд:

$n_{\text{доп}}$  ПО БП 22 С/П  $t_0$

**Контрольный пример.**  $n = 10$ ,  $t_1 = 1,96$ ,  $n_1 = 1$ ,  $t_2 = 4,53$ ,  $n_2 = 3$ ,  $t_3 = 8,5$ ,  $n_3 = 4$ .

**Ответ:**  $t_0 = 1,319121$ .

## 6.5. ВРЕМЯ УДЕРЖИВАНИЯ НЕСОРБИРУЕМОГО ГАЗА В РЕЖИМЕ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Необходимость разработки специального алгоритма расчета  $t_0$  в режиме линейного программирования температуры связана с тем, что соотношения, используемые в изотермических условиях (см. программы 48—50), в этом случае не выполняются. В предлагаемом методе определение  $t_0$  в условиях программирования температуры основано на расчете величин  $t_0^I$  и  $t_0^{II}$  в двух изотермических режимах любым из известных в настоящее время способов (проще всего использовать для этой цели программу 48), последующем расчете исправленных времен удерживания всех соединений  $t'_R = t_R - t_0$ , вычислении коэффициентов  $a$  и  $b$  температурной зависимости времен удерживания произвольно выбранного соединения  $\ln t'_R = a/T + b$  (в том числе любого из алканов) по значениям  $t'_R$  при двух температурах и расчете  $t_0^{\text{прогр}}$  по уравнению:

$$t_0^{\text{прогр}} = t_R^{\text{прогр}} - \exp\left(\frac{a}{T_0 + rt/2} + b\right).$$

Здесь  $t_R^{\text{прогр}}$  — время удерживания выбранного соединения в режиме программирования температуры;  $T_0$  — начальная температура процесса;  $r$  — скорость подъема температуры, град/мин.

Указанное уравнение непосредственно вытекает из соотношений для расчета  $t_R^{\text{прогр}}$ , приведенных в работе [48].

**Программа 51. Расчет времен удерживания  
несорбируемого газа в режиме линейного программирования  
температуры**

00	ПП	53	18	ПЗ	43	36	П1	41	54	÷	13	72	2	02
01	10	10	19	ИП1	61	37	С/П	50	55	П2	42	73	КНОП	54
02	П5	45	20	×	12	38	ИП7	67	56	ИП1	61	74	КНОП	54
03	С/П	50	21	ИП2	62	39	+	10	57	×	12	75	÷	13
04	ПП	53	22	Fx <sup>2</sup>	22	40	F1/x	23	58	ИП3	63	76	ИП3	63
05	10	10	23	—	11	41	—	11	59	ХУ	14	77	+	10
06	П6	46	24	ИП3	63	42	П2	42	60	—	11	78	ИП2	62
07	С/П	50	25	ИП1	61	43	С/П	50	61	П1	41	79	ХУ	14
08	БП	51	26	+	10	44	ИП5	65	62	С/П	50	80	÷	13
09	33	33	27	ИП2	62	45	—	11	63	ИП7	67	81	ИП1	61
10	1	01	28	2	02	46	F ln	18	64	+	10	82	+	10
11	С/П	50	29	×	12	47	ПЗ	43	65	ПЗ	43	83	Fe <sup>x</sup>	16
12	П1	41	30	—	11	48	С/П	50	66	С/П	50	84	ИП0	60
13	2	02	31	÷	13	49	ИП6	66	67	П4	44	85	ХУ	14
14	С/П	50	32	В/0	52	50	—	11	68	С/П	50	86	—	11
15	П2	42	33	ИП7	67	51	F ln	18	69	ПО	40	87	С/П	50
16	3	03	34	+	10	52	—	11	70	ИП4	64	88	БП	51
17	С/П	50	35	F1/x	23	53	ИП2	62	71	×	12	89	67	67

## Инструкция к прг. 51

Подготовка к работе: 273,15 П7 В/0

Ввод исходных данных и вычисления по программе:

1. Вычисление  $t_0$  в изотермическом режиме I:

$$C/П\ 1\ t_1^I\ C/П\ 2\ t_2^I\ C/П\ 3\ t_3^I\ C/П\ t_0^I$$

2. Вычисление  $t_0$  в изотермическом режиме II:

$$C/П\ 1\ t_1^{II}\ C/П\ 2\ t_2^{II}\ C/П\ 3\ t_3^{II}\ C/П\ t_0^{II}$$

3. Вычисление  $t_0$  в режиме программирования температуры:

$$T_1\ C/П\ T_2\ C/П\ t_1\ C/П\ t_2\ C/П\ T_0\ C/П\ r\ C/П\ t^{\text{прогр}}\ C/П\ t_0^{\text{прогр}}$$

З а м е ч а н и я. Если значения  $t_0^I$  и  $t_0^{II}$  известны, то процедуру ввода исходных данных можно сократить:

$$t_0^I\ П5\ t_0^{II}\ П6\ БП-33\ (\text{далее п. 3})$$

Программа предназначена для расчетов с временами удерживания, выраженными в минутах. При иных единицах измерения времени строки программы с адресами 72—74 следует изменить в соответствии со следующими данными:

Адрес	Единицы измерения времени		
	минуты	сантиминуты	секунды
72	2	2	1
73	КНОП	0	2
74	КНОП	0	0

Контрольный пример. (Времена в минутах.)  $t_1^I = 1,89$ ,  $t_1^{II} = 2,74$ ,  $t_3^I = 4,42$ ,  $t_1^{II} = 1,67$ ,  $t_2^{II} = 2,01$ ,  $t_3^{II} = 2,6$ ,  $t_0^I = 1,019518$ ,  $t_0^{II} = 1,2076$ ,  $T_1 = 100$ ,  $T_2 = 150$ ,  $t_1 = 1,89$ ,  $t_2 = 1,67$ ,  $T_0 = 100$ ,  $r = 6$ ,  $t^{\text{прогр}} = 1,82$ .  
Ответ:  $t_0^{\text{прогр}} = 1,0141976$ .

### 6.6. РАСЧЕТ ВРЕМЕН УДЕРЖИВАНИЯ В РЕЖИМЕ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Вычисление абсолютных времен удерживания в любых режимах линейного программирования температуры основано на численном решении следующего уравнения [48]:

$$\lg(t_R - t_0) = \frac{a}{T_0 + r t_R / 2} + b.$$

Здесь  $t_R$  — искомая величина;  $t_0$  — время удерживания несорбируемого газа;  $T_0$  — начальная температура анализа;  $r$  — скорость ее подъема;  $a$  и  $b$  — коэффициенты (вычисляются на основе двух значений времен удерживания анализируемого соединения в изотермических режимах).

Программа 52 предназначена для обработки данных, полученных на приборах, у которых параметры реального процесса

программирования температуры максимально близки к заданным или известны с высокой точностью ( $T_0$  — до  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ,  $r$  — до  $\pm 0,01$  град/мин). В противном случае следует ожидать резкого снижения точности расчетов. На ряде приборов начало реального подъема температуры термостата колонок может существенно отставать от момента пуска программы (от долей минуты до 3 мин), что характеризуется специальным параметром  $t_x$ . В этом случае так называемая эквивалентная температура для каждого соединения в режиме линейного программирования вместо простого соотношения  $T_{\text{экр}} = T_0 + rt_R/2$  записывается более сложным образом и соответственно изменяется расчетное уравнение для  $t_R$ :

$$T_{\text{экр}} = T_0 + \frac{r(t_R - t_x)^2}{2t_R} + \frac{rt_x^2}{3t_R}.$$

Модификация программы для этого более сложного случая программирования температуры приведена в работе [48]. В рассматриваемом методе расчетов параметр  $t_0$  применяется постоянным для всех режимов анализа. Программа предназначена для расчетов с временами удерживания, выраженными в сантиминутах (форма представления данных на большинстве современных интеграторов). Границы предполагаемых значений  $t_R$  от 1 до 100 мин. При целесообразности изменения границ (что необходимо, если  $t_0 > 1$  мин) новые значения следует ввести в регистры памяти ПА и ПВ с заменой команд с адресами 39, 40, 44, 45 и 46 на КНОП. В указанных границах число итераций  $n = 15$  обеспечивает точность результата до 0,01 мин.

Программа 52. Расчет времен удерживания  
в режиме программирования температуры

00	ИП7	67	19	—	11	38	П4	44	57	$Fx \neq 0$	57	76	П9	49
01	+	10	20	ИП2	62	39	ИП5	65	58	74	74	77	ИП4	64
02	F1/x	23	21	÷	13	40	ПА	4—	59	ИПД	6Г	78	×	12
03	П1	41	22	П2	42	41	ПП	53	60	ХУ	14	79	ИП3	63
04	С/П	50	23	ИП1	61	42	76	76	61	×	12	80	+	10
05	ИП7	67	24	×	12	43	ПД	4Г	62	$Fx < 0$	5С	81	ИП2	62
06	+	10	25	ИП3	63	44	ИП5	65	63	68	68	82	ХУ	14
07	F1/x	23	26	ХУ	14	45	$Fx^2$	22	64	ИПС	6С	83	÷	13
08	—	11	27	—	11	46	ПВ	4L	65	ПВ	4L	84	ИП1	61
09	П2	42	28	П1	41	47	С/П	50	66	БП	51	85	+	10
10	С/П	50	29	С/П	50	48	ПО	40	67	72	72	86	П8	48
11	ИП6	66	30	ИП7	67	49	ИПА	6—	68	FBx	0	87	ИП9	69
12	—	11	31	+	10	50	ИПВ	6L	69	ПД	4Г	88	ИП6	66
13	F ln	18	32	П3	43	51	+	10	70	ИПС	6С	89	—	11
14	П3	43	33	С/П	50	52	2	02	71	ПА	4—	90	F ln	18
15	С/П	50	34	ИП5	65	53	÷	13	72	FL0	5Г	91	ИП8	68
16	ИП6	66	35	÷	13	54	ПС	4С	73	49	49	92	—	11
17	—	11	36	2	02	55	ПП	53	74	ИПС	6С	93	В/0	52
18	F ln	18	37	÷	13	56	76	76	75	С/П	50			



## Инструкция к прг. 52

Подготовка к работе: 100 П5  $t_0$  П6 273,15 П7 В/0

Ввод исходных данных:  $T_1$  С/П  $T_2$  С/П  $t_1$  С/П  $t_2$  С/П  $T_0$  С/П  $r$  С/П  $n$  (число итераций)

Вычисления по программе: С/П  $t_R^{\text{прогр}}$

З а м е ч а н и е. При необходимости проверки или уточнения ответа вычисления можно продолжить, введя дополнительное число итераций последовательностью команд:  $n_{\text{доп}}$  БП 48 С/П  $t_R^{\text{прогр}}$

Контрольный пример. (Времена — в сантиминутах.)  $t_0 = 24$ ,  $T_1 = 64,5$ ,  $T_2 = 127$ ,  $t_1 = 128,1$ ,  $t_2 = 146$ ,  $T_0 = 65$ ,  $r = 0,71$ ,  $n = 15$ .

Ответ:  $t_R^{\text{прогр}} = 1066,4946$ .

## 6.7. ЛОГАРИФИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ (ИНДЕКСЫ КОВАЧА)

Индексы удерживания — специфическая для газовой хроматографии форма представления интерполяционных относительных параметров удерживания анализируемых соединений в системе параметров удерживания гомологов некоторого реперного ряда (чаще всего используют алканы).

### 6.7.1. ПРОСТЕЙШАЯ ФОРМА ЛОГАРИФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ

В изотермических условиях применяют так называемые индексы Ковача [46, 47]:

$$I_x = 100n + 100k \frac{\lg t'_x - \lg t'_n}{\lg t'_{n+k} - \lg t'_n}.$$

Здесь  $t'_x$ ,  $t'_n$  и  $t'_{n+k}$  — исправленные времена удерживания анализируемого вещества и ближайших к нему реперных алканов с числом атомов углерода  $n$  и  $n+k$  и заданными (по определению системы индексов Ковача/индексами удерживания  $I_n = 100n$  и  $I_{n+k} = 100 \cdot (n+k)$  ( $k \geq 1$ )).

Наибольшая точность определения индексов  $I_x$  достигается при  $k = 1$  и  $t_n < t_x < t_{n+k}$ , но возможна также их оценка при условиях  $k > 1$  или  $t_x > t_{n+k}$ . Экстраполяция по приведенному уравнению в область  $t_x < t_n$  может приводить к большим погрешностям. В качестве значения  $t_0$  используют либо время выхода метана, либо расчетную величину, определяемую по временам удерживания трех последовательных гомологов с минимальным числом атомов углерода  $t_0 = (t_2^2 - t_1 t_3) / (2t_2 - t_1 - t_3)$ . По программе 53 все значения индексов вычисляют с округлением до двух значащих цифр после запятой.

00	1	01	15	—	11	30	П6	46	45	ИП4	64	60	ИП2	62
01	С/П	50	16	ИП3	63	31	×	12	46	÷	13	61	+	10
02	$Fx \neq 0$	57	17	ИП1	61	32	П2	42	47	$F \lg$	17	62	ИП6	66
03	25	25	18	+	10	33	FBx	0	48	П5	45	63	×	12
04	П1	41	19	ИП2	62	34	С/П	50	49	6	06	64	2	02
05	2	02	20	2	02	35	П3	43	50	С/П	50	65	$F1/x$	23
06	С/П	50	21	×	12	36	4	04	51	ИП1	61	66	+	10
07	П2	42	22	—	11	37	С/П	50	52	—	11	67	ПА	4—
08	3	03	23	÷	13	38	ИП1	61	53	ИП4	64	68	КИПА	Г—
09	С/П	50	24	П1	41	39	—	11	54	÷	13	69	ИПА	6—
10	П3	43	25	ИП1	61	40	П4	44	55	$F \lg$	17	70	ИП6	66
11	ИП1	61	26	С/П	50	41	5	05	56	ИП5	65	71	÷	13
12	×	12	27	↑	0Е	42	С/П	50	57	÷	13	72	С/П	50
13	ИП2	62	28	2	02	43	ИП1	61	58	ИП3	63	73	БП	51
14	$Fx^2$	22	29	$F10^x$	15	44	—	11	59	×	12	74	51	51

### Инструкция к прг. 53

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:* С/П 1  $t_1$  С/П 2  $t_2$  С/П 3  $t_3$  С/П  $t_0 n$  С/П 100 \* С/П 4  $t_n$  С/П 5  $t_{n+k}$  С/П 6  $\{t_x$

*Вычисления по программе:* С/П  $I_x$ }

**З а м е ч а н и я.** В программе предусмотрен предварительный расчет времени удерживания несорбируемого газа и цифровая индикация последовательности вводимых значений времен удерживания. Коэффициент 100, высвечиваемый на индикаторе после ввода числа атомов углерода в первом реперном компоненте  $n$ , соответствует наиболее распространенному случаю  $k=1$ . Продолжение вычислений осуществляется командой С/П без дополнительного ввода данных. Если же условия анализа соответствуют другим значениям  $k > 1$ , то новую величину  $\Delta I = 100k$  необходимо ввести в калькулятор вместо символа «\*» в последовательности команд. Для повторных вычислений при других значениях всех параметров, кроме  $t_0 = \text{const}$  (сохраняется в регистре памяти П1), используется следующая последовательность операций:

В/0 С/П 1 0 С/П  $t_0 n$  С/П ... (далее, как в основном варианте)

Если же параметр  $t_0$  известен заранее и не требует расчета по данной программе, то ввод данных приобретает следующий вид:

$t_0$  П1 БП 27  $n$  С/П ... (далее, как в основном варианте)

При обработке серии данных параллельных измерений индексов удерживания одних и тех же компонентов по разным хроматограммам, когда  $t_0$ ,  $n$  и  $k$  постоянны и меняются только значения  $t_n$ ,  $t_{n+k}$  и  $t_x$ , операция повторного ввода осуществляется следующим образом:

СХ БП 36 С/П 4  $t_n$  С/П 5  $t_{n+k}$  С/П 6  $\{t_x$  С/П  $I_x$ }

**Контрольный пример.** Времена удерживания метана, этана, пропана и бутана на насадочной колонке с Силипором 600 равны соответственно 1,96, 2,83, 4,53 и 8,50 мин, время удерживания перфторциклобутана 6,85 мин,  $n=3$ ,  $k=1$ .

**Ответ:** индекс удерживания перфторциклобутана  $I_x = 367,11$ .

При решении некоторых задач совместно с индексами удерживания может быть рассчитан ряд дополнительных параметров, обсуждаемых ниже.

### 6.7.2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ

Молекулярные индексы удерживания ( $MI$ ) представляют интерес при совместной интерпретации хроматографических и масс-спектрометрических данных при хромато-масс-спектрометрическом анализе [31]. В этой системе реперным алканам  $C_nH_{2n+2}$  присвоены значения индексов, равные их молекулярным массовым числам  $M_n = 14n + 2$ .

$$MI_x = M_n + 14k \frac{\lg t'_x - \lg t'_n}{\lg t'_{n+k} - \lg t'_n}.$$

Остальные обозначения те же, что и в формуле для индексов Ковача. Определенные таким образом величины  $MI_x$  связаны с индексами Ковача простым соотношением:

$$MI_x = 0,14I_x + 2.$$

При необходимости их расчета программа 53 снабжается следующим фрагментом:

73	0	00	75	1	01	77	×	12	79	+	10	81	БП	51
74	,	0—	76	4	04	78	2	02	80	С/П	50	82	51	51

### Инструкция к фрагменту прг. 53

После появления на индикаторе значения  $I_x$  выполнить команды: С/П  $MI_x$

**Контрольный пример.** См. данные контрольного примера программы 53.

... 367,11 С/П 53,3954

### 6.7.3. ЛОГАРИФИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КОЛИЧЕСТВ АНАЛИЗИРУЕМЫХ И РЕПЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В большинстве случаев при определении индексов удерживания и их использования для идентификации неизвестных соединений не контролируют соотношение количеств реперных и анализируемых компонентов, мерой которого является соотношение площадей пиков этих соединений. Однако зависимость индексов от этого параметра выражена весьма отчетливо для любых хроматографических колонок, так что пренебрежение ею может существенно увеличить межлабораторную погрешность и ухудшить результаты идентификации. Аналитическое выраже-

ние этой зависимости для газожидкостного варианта газохроматографического анализа имеет вид [49]:

$$I_x = I_x^0 + k \ln (\gamma + 1).$$

Здесь  $I_x$  — непосредственно рассчитываемый индекс удерживания;  $I_x^0$  — индекс, экстраполированный на «нулевое» содержание анализируемого вещества;  $\gamma = S_x / (S_n + S_{n+1})$  — отношение площадей пиков анализируемого вещества  $S_x$  и реперных алканов  $S_n$  и  $S_{n+1}$ ;  $k$  — коэффициент, зависящий от неподвижной фазы, температуры колонки и температуры кипения сорбата ( $k > 1$ ).

Для вычисления неизвестных параметров  $I_x^0$  и  $k$  достаточно двух определений индексов удерживания при различных соотношениях  $\gamma$ . Практически это означает, что анализ повторяют с увеличенным количеством реперных алканов. Тогда:

$$k = \frac{I_x^1 - I_x^2}{\ln [(\gamma_1 + 1) / (\gamma_2 + 1)]}, \quad I_x^0 = I_x^2 - k \ln (\gamma_2 + 1).$$

Наилучшей воспроизводимостью обладают не значения  $I_x^0$ , а индексы, интерполированные или экстраполированные на равные площади определяемого и реперных компонентов, когда  $S_x \approx S_n \approx S_{n+1}$ , т. е.  $\gamma = 0,5$ , а  $\ln 1,5 \approx 0,4054651$ . Предлагаемая программа 54 предназначена для вычисления индексов Ковача при различных отношениях  $\gamma$  ( $I_x^1$  и  $I_x^2$ ) с последующим расчетом величин  $I_x$  ( $\gamma = 0,5$ ),  $k$  и  $I_x^0$ .

В газоадсорбционном варианте хроматографического анализа наблюдаемую зависимость  $I_x(\gamma)$  лучше аппроксимировать

**Программа 54. Расчет индексов Ковача с учетом относительных количеств анализируемых и реперных компонентов**

00	ПЭ	49	17	—	11	34	С/П	50	51	ХУ	14	68	ИП1	61
01	1	01	18	ИПВ	6L	35	ИП5	65	52	ИП0	60	69	÷	17
02	С/П	50	19	ИПД	6Г	36	С/П	50	53	—	11	70	F lg	13
03	ПО	40	20	—	11	37	ИП6	66	54	П2	42	71	÷	13
04	ПП	53	21	÷	13	38	С/П	50	55	4	04	72	ИП9	69
05	39	39	22	П5	45	39	2	02	56	С/П	50	73	+	10
06	ПА	4—	23	ИПД	6Г	40	С/П	50	57	ИП4	64	74	2	02
07	ХУ	14	24	×	12	41	П4	44	58	÷	13	75	F10*	15
08	ПВ	4L	25	—	11	42	ХУ	14	59	П4	44	76	×	12
09	ПП	53	26	П6	46	43	ИП0	60	60	ХУ	14	77	П8	48
10	39	39	27	1	01	44	—	11	61	ИП0	60	78	ИП4	64
11	ПС	4С	28	,	0—	45	П1	41	62	—	11	79	1	01
12	ХУ	14	29	5	05	46	3	03	63	П3	43	80	+	10
13	ПД	4Г	30	F ln	18	47	С/П	50	64	ИП1	61	81	F ln	18
14	ИПС	6С	31	ИП5	65	48	ИП4	64	65	÷	13	82	ИП8	68
15	ИПА	6—	32	×	12	49	+	10	66	F lg	17	83	С/П	50
16	ИПС	6С	33	+	10	50	П4	44	67	ИП2	62	84	В/0	52

иным уравнением:

$$I_x = I_x^0 + k' \gamma, \quad k' < 0.$$

Влияние соотношения реперных и анализируемых компонентов  $\gamma$  проявляется не только в случае индексов Ковача, но и для индексов других систем (линейных и линейно-логарифмических).

### Инструкция к прг. 54

Подготовка к работе: В/0

Ввод исходных данных:

1. Ввод набора данных для  $\gamma_1$

$$n \text{ C/П } 1 \ t_0 \text{ C/П } 2 \ t_n \uparrow S_n \text{ C/П } 3 \ t_{n+1} \uparrow S_{n+1} \text{ C/П } 4 \ t_x \uparrow S_x \\ \text{C/П } I_x^1$$

2. Ввод набора данных для  $\gamma_2$

$$\text{C/П } 2 \ t_n \uparrow S_n \text{ C/П } 3 \ t_{n+1} \text{ C/П } 4 \ t_x \uparrow S_x \text{ C/П } I_x^2$$

Вычисления по программе: C/П  $I_x$  ( $\gamma = 0,5$ ) C/П  $k$  C/П  $I_x^0$

Контрольный пример.  $n = 11$ ,  $t_0 = 0,14$ .

1.  $t_n = 12,65$ ,  $S_n = 1250$ ,  $t_{n+1} = 15,97$ ,  $S_{n+1} = 1710$ ,  $t_x = 14,48$ ,  $S_x = 21650$ ,  $I_x^1 = 1158,0021$ .

2.  $t_n = 12,88$ ,  $S_n = 8920$ ,  $t_{n+1} = 16,08$ ,  $S_{n+1} = 7440$ ,  $t_x = 14,33$ ,  $S_x = 5010$ ,  $I_x^2 = 1148,1026$ .

Ответ:  $I_x$  ( $\gamma = 0,5$ ) = 1148,8424,  $k = 5,348725$ ,  $I_x^0 = 1146,6737$ .

## 6.8. ЛИНЕЙНЫЕ ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ

### 6.8.1. ПРОСТЕЙШИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ ИНДЕКСОВ

Линейные индексы удерживания широко используют в режиме линейного программирования температуры [46, 47]:

$$J_x = 100n + 100 \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n}.$$

Здесь  $t_n < t_x < t_{n+1}$  — неисправленные времена удерживания анализируемого компонента и ближайших к нему реперных алканов с числом атомов углерода  $n$  и  $n + 1$  и индексами  $100n$  и  $100(n + 1)$ .

При использовании этой системы вычисление индексов на основе реперных алканов с числом атомов углерода  $n$  и  $n + k$  ( $k \geq 1$ ) применяют сравнительно редко, поскольку это приводит к существенному возрастанию погрешностей и в данном варианте программы не предусмотрено. По той же причине ограниченное применение находит экстраполяция индексов в области  $t_x < t_n$  и  $t_x > t_{n+1}$ . Все значения  $J_x$  при расчете по данной программе округляют до целых значений.

00	П1	41	06	ИП2	62	12	ИП2	62	18	2	02	24	ПА	4—
01	1	01	07	—	11	13	—	11	19	F10*	15	25	КИПА	Г—
02	С/П	50	08	ПЗ	43	14	ИПЗ	63	20	×	12	26	ИПА	6—
03	П2	42	09	3	03	15	÷	13	21	2	02	27	С/П	50
04	2	02	10	С/П	50	16	ИП1	61	22	F1/x	23	28	БП	51
05	С/П	50	11	КНОП	54	17	+	10	23	+	10	29	12	12

### Инструкция к прг. 55

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:*  $n$  С/П 1  $t_n$  С/П 2  $t_{n+1}$  С/П 3  $\{t_x$

*Вычисления по программе:* С/П  $J_x$

**Контрольный пример.** Вычисление индекса удерживания 1-метилнафталина на стеклянной капиллярной колонке с OV-101 в режиме программирования температуры от 50 °С со скоростью 3 град/мин. Времени удерживания (мин): додекан 26,02, тридекан 30,98, 1-метилнафталин 30,35;  $n = 12$ ,

*Ответ:*  $J_x = 1287$ .

Простота расчета линейных индексов удерживания дает возможность при необходимости модифицировать программу для определения различных дополнительных параметров: молекулярных индексов удерживания, температур удерживания и эквивалентных температур для каждого из анализируемых веществ, проводить оценку погрешностей  $J_x$  и т. д.

Молекулярные индексы удерживания (см. описание программы 53) вычисляют на основе линейных индексов по соотношению:

$$MJ_x = 0,14J_x + 2.$$

Для этого программа должна быть дополнена фрагментом I:

28	0	00	30	1	01	32	×	12	34	+	10	36	БП	51
29	,	0—	31	4	04	33	2	02	35	С/П	50	37	12	12

### Инструкция к прг. 55 с фрагментом I

После появления на индикаторе значения  $J_x$  продолжают вычисления командой С/П:

$$\dots J_x \text{ С/П } MJ_x$$

**Контрольный пример.** (См. данные прг. 55.)

$$\dots 1287 \text{ С/П } 182,18$$

В режиме линейного программирования температуры дополнены характеристиками анализируемых соединений являются температуры удерживания [46, 50]:

$$T_R = T_0 + rt_R$$

и так называемые эквивалентные температуры:

$$T_{\text{экв}} = \frac{T_0 + T_R}{2} = T_0 + \frac{rt_R}{2}.$$

Здесь  $T_0$  — начальная температура термостата колонок;  $r$  — скорость ее подъема;  $t_R$  — время удерживания компонента.

Для вычисления указанных характеристик программа 55 должна быть дополнена фрагментом II с заменой по адресу 11 команды КНОП (код 54) на П4 (код 44):

30	ИП4	64	33	ИП5	65	36	ИП5	65	39	÷	13	42	12	12
31	ИП6	66	34	+	10	37	+	10	40	С/П	50			
32	×	12	35	С/П	50	38	2	02	41	БП	51			

### Инструкция к прг. 55 с фрагментом II

Подготовка к работе:  $T_0$  П5  $r$  П6 В/О

Ввод исходных данных:  $n$  С/П 1  $t_n$  С/П 2  $t_{n+1}$  С/П 3  $t_x$

Вычисления по программе: С/П  $J_x$   $\xrightarrow{\text{ПГ}}$  С/П  $T_R$  С/П  $T_{\text{экв}}$

Контрольный пример.  $T_0 = 50^\circ\text{C}$ ,  $r = 3$  град/мин,  $n = 12$ ,  $t_n = 26,02$ ,  $t_{n+1} = 30,98$ ,  $t_x = 30,35$  мин.

Ответ:  $J_x = 1287$ ,  $T_R = 141,05$   $T_{\text{экв}} = 95,525$ .

### 6.8.3. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ

Располагая данными о воспроизводимости всех времен удерживания, на основе которых вычисляются линейные индексы, можно оценить суммарную случайную составляющую погрешности  $\Delta J_x$ . Возможности программируемых микрокалькуляторов типа БЗ-34 и МК-61 позволяют объединить эту операцию с расчетом самих индексов.

$$\Delta J_x = \sqrt{\left(\frac{\partial J_x}{\partial t_n} \Delta t_n\right)^2 + \left(\frac{\partial J_x}{\partial t_x} \Delta t_x\right)^2 + \left(\frac{\partial J_x}{\partial t_{n+1}} \Delta t_{n+1}\right)^2},$$

причем

$$\frac{\partial J_x}{\partial t_n} = -100 \frac{t_{n+1} - t_x}{(t_{n+1} - t_n)^2}, \quad \frac{\partial J_x}{\partial t_x} = 100 \frac{1}{(t_{n+1} - t_n)},$$

$$\frac{\partial J_x}{\partial t_{n+1}} = -100 \frac{t_x - t_n}{(t_{n+1} - t_n)^2}.$$

Программа 56 предназначена для вычисления  $J_x$  и  $\Delta J_x$ , округленных до целых значений. После окончания очередного цикла расчетов составляющие погрешности вида  $100 \left( \frac{\partial J_x}{\partial t_i} \Delta t_i \right)$  для  $t_i = t_n$ ,  $t_x$  и  $t_{n+1}$  соответственно находятся в регистрах памяти А — С.

**Программа 56. Расчет линейных индексов удерживания с оценкой погрешности**

00	ПО	40	17	—	11	33	ИП2	62	49	×	12	65	ИПА	6—
01	1	01	18	П7	47	34	ИП3	63	50	ПВ	4L	66	Фх <sup>2</sup>	22
02	С/П	50	19	ИП2	62	35	—	11	51	ИП7	67	67	+	10
03	П4	44	20	ИП1	61	36	ИП8	68	52	ИП8	68	68	Ф√	21
04	ХУ	14	21	—	11	37	Фх <sup>2</sup>	22	53	Фх <sup>2</sup>	22	69	ПП	53
05	П1	41	22	П8	48	38	÷	13	54	÷	13	70	74	74
06	2	02	23	÷	13	39	ИП9	69	55	ИП9	69	71	С/П	50
07	С/П	50	24	ИП0	60	40	×	12	56	×	12	72	БП	51
08	П5	45	25	+	10	41	/—/	0L	57	/—/	0L	73	13	13
09	ХУ	14	26	2	02	42	ИП4	64	58	ИП5	65	74	2	02
10	П2	42	27	Ф10 <sup>*</sup>	15	43	×	12	59	×	12	75	Ф1/х	23
11	3	03	28	П9	49	44	ПА	4—	60	ПС	4C	76	+	10
12	С/П	50	29	×	12	45	ИП9	69	61	Фх <sup>2</sup>	22	77	ПД	4Г
13	П6	46	30	ПП	53	46	ИП8	68	62	ИПВ	6L	78	КИПД	ГГ
14	ХУ	14	31	74	74	47	÷	13	63	Фх <sup>2</sup>	22	79	ИПД	6Г
15	П3	43	32	С/П	50	48	ИП6	66	64	+	10	80	В/0	52
16	ИП1	61												

### Инструкция к прг. 56

Подготовка к работе: В/0

Ввод исходных данных:  $n$  С/П 1  $t_n \uparrow \Delta t_n$  С/П 2  $t_{n+1} \uparrow \Delta t_{n+1}$  С/П 3  $t_x \uparrow \Delta t_x$

Вычисления по программе: С/П  $J_x$  С/П  $\Delta J_x$

Контрольный пример.  $n = 12$ ,  $t_n = 26,09$ ,  $\Delta t_n = 0,04$ ,  $t_{n+1} = 30,95$ ,  $\Delta t_{n+1} = 0,07$ ,  $t_x = 30,37$ ,  $\Delta t_x = 0,16$ .

Ответ:  $J_x = 1288$ ,  $\Delta J_x = 4$ .

#### 6.8.4. ЛИНЕЙНЫЕ ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КОЛИЧЕСТВ АНАЛИЗИРУЕМЫХ И РЕПЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

На линейные индексы удерживания в режиме программирования температуры, как и на индексы других типов, распространяется влияние соотношения относительных количеств (площадей пиков) анализируемых и реперных компонентов (см. описание программы 54). Наиболее воспроизводимыми в этом случае оказываются значения индексов, соответствующие приблизительно равным количествам этих веществ, для вычисления которых может быть использовано уравнение [49]:

$$J_x = J_x^0 + k \ln(\gamma + 1).$$



Здесь  $J_x$  — непосредственно рассчитываемый линейный индекс удерживания;  $J_x^0$  — индекс, экстраполированный «на нулевое» содержание анализируемого вещества;  $\gamma = S_x / (S_n + S_{n+1})$  — отношение площадей пиков анализируемого компонента  $S_x$  и реперных алканов  $S_n$  и  $S_{n+1}$ ;  $k$  — безразмерный коэффициент, зависящий от неподвижной фазы, температуры колонки и температуры кипения сорбата.

Программу 57 используют для расчета  $J_x^1$  и  $J_x^2$ , соответствующих разным значениям параметра  $\gamma$ , и на их основе — значений  $J_x$  ( $\gamma = 0,5$ ),  $k$  и  $J_x^0$ .

**Программа 57. Расчет линейных индексов с учетом относительных количеств определяемых и реперных компонентов**

00	П7	47	16	ИПД	6Г	32	F1/x	23	48	С/П	50	64	—	11
01	ПП	53	17	—	11	33	+	10	49	ИП4	64	65	÷	13
02	42	42	18	÷	13	34	П9	49	50	+	10	66	ИП7	67
03	ПА	4—	19	П5	45	35	КИП9	Г9	51	П4	44	67	+	10
04	ХУ	14	20	ИПД	6Г	36	ИП9	69	52	ХУ	14	68	2	02
05	ПВ	4L	21	×	12	37	С/П	50	53	П2	42	69	F10*	15
06	ПП	53	22	—	11	38	ИП5	65	54	3	03	70	×	12
07	42	42	23	П6	46	39	С/П	50	55	С/П	53	71	П8	48
08	ПС	4С	24	1	01	40	ИП6	66	56	ИП4	64	72	ИП4	64
09	ХУ	14	25	,	0—	41	С/П	50	57	÷	13	73	1	01
10	ПД	4Г	26	5	05	42	1	01	58	П4	44	74	+	10
11	ИПС	6С	27	F1n	18	43	С/П	50	59	ХУ	14	75	F1n	18
12	ИПА	6—	28	ИП5	65	44	П4	44	60	ИП1	61	76	ИП8	68
13	ИПС	6С	29	×	12	45	ХУ	14	61	—	11	77	С/П	50
14	—	11	30	+	10	46	П1	41	62	ИП2	62	78	В/0	52
15	ИПВ	6L	31	2	02	47	2	02	63	ИП1	61			

### Инструкция к прг. 57

Подготовка к работе: В/0

Ввод исходных данных:

1. Ввод набора данных для  $\gamma_1$

$n$  С/П 1  $t_n \uparrow S_n$  С/П 2  $t_{n+1} \uparrow S_{n+1}$  С/П 3  $t_x \uparrow S_x$  С/П  $J_x^1$

2. Ввод набора данных для  $\gamma_2$

С/П 1  $t_n \uparrow S_n$  С/П 2  $t_{n+1} \uparrow S_{n+1}$  С/П 3  $t_x \uparrow S_x$  С/П  $J_x^2$

Вычисления по программе: С/П  $J_x$  ( $\gamma = 0,5$ ) С/П  $k$  С/П  $J_x^0$

Контрольный пример.  $n = 13$ .

1.  $t_n = 18,90$ ,  $S_n = 6420$ ,  $t_{n+1} = 22,41$ ,  $S_{n+1} = 5180$ ,  $t_x = 19,25$ ,  $S_x = 15630$ ,  $J_x^1 = 1309,9715$ .

2.  $t_n = 18,99$ ,  $S_n = 12610$ ,  $t_{n+1} = 22,56$ ,  $S_{n+1} = 13700$ ,  $t_x = 19,19$ ,  $S_x = 9850$ ,  $J_x^2 = 1305,6022$ .

Ответ:  $J_x$  ( $\gamma = 0,5$ ) = 1306,  $k = 8,1621912$ ,  $J_x^0 = 1303,0066$ .

## 6.9. ЛИНЕЙНО-ЛОГАРИФИЧЕСКИЕ (ОБОБЩЕННЫЕ) ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ

Индексы удерживания этой системы фактически являются обобщением чаще используемых логарифмических (Ковача) и линейных индексов и наиболее эффективны в режиме линейного программирования температуры. Их значения оказываются наиболее воспроизводимыми вне зависимости от выбора реперных алканов и после учета соответствующих температурных поправок могут быть сопоставлены с табулированными изотермическими индексами Ковача при идентификации неизвестных соединений [51, 52].

Расчетная формула для линейно-логарифмических индексов содержит переменный параметр  $q$ , зависящий от условий выбранного режима линейного программирования температуры. Назначение этого параметра — приведенные зависимости индексов реперных алканов от значений функции исправленных времен удерживания  $f(t') = t' + q \lg t'$  к линейному виду. В изотермических условиях  $|q| \rightarrow \infty$  и расчетная формула обобщенных индексов сводится к частному случаю — расчетной формуле для индексов Ковача (см. программу 53):

$$GI_x = I_n + 100k \frac{(t'_x + q \lg t'_x) - (t'_n + q \lg t'_n)}{(t'_{n+k} + q \lg t'_{n+k}) - (t'_n + q \lg t'_n)}.$$

Здесь  $t'_n$ ,  $t'_x$  и  $t'_{n+k}$  — исправленные времена удерживания анализируемого соединения и ближайших к нему реперных алканов с числом атомов углерода  $n$  и  $n+k$  и индексами  $I_n = 100n$  и  $I_{n+k} = 100(n+k)$ ;  $t' = t - t_0$ .

Параметр  $q$  должен быть вычислен предварительно по временам удерживания четырех или трех (при условии  $t'_2 = t'_{n-1}$ ) реперных алканов с числом атомов углерода, различающимся на единицу:

$$q = \frac{t'_1 + t'_n - t'_2 - t'_{n-1}}{\lg(t'_2 t'_{n-1} / t'_1 t'_n)}.$$

Поскольку линейно-логарифмические индексы в режиме линейного программирования температуры отличаются значительно лучшей воспроизводимостью по сравнению с линейными, то возможна их экстраполяция при анализе веществ, выходящих из колонки вне области, ограниченной реперными компонентами ( $t_x < t_n$  и  $t_x > t_{n+k}$ ).

В программе 58 требуется задание предварительно определенного значения  $t_0$ , предусмотрен расчет  $q$  по временам удерживания трех или четырех реперных компонентов и вывод результатов с двумя значащими цифрами после запятой.

**Программа 58. Расчет линейно-логарифмических  
(обобщенных) индексов удерживания**

00	П0	40	20	П4	44	39	С/П	50	58	ИПЗ	63	77	+	10
01	1	01	21	ИП1	61	40	↑	0Е	59	—	11	78	ПА	4—
02	С/П	50	22	×	12	41	2	02	60	П4	44	79	КИПА	Г—
03	ИП0	60	23	ИП2	62	42	F10*	15	61	7	07	80	ИПА	6—
04	—	11	24	÷	13	43	П6	46	62	С/П	50	81	ИП6	66
05	П1	41	25	ИП3	63	44	×	12	63	ПП	53	82	÷	13
06	2	02	26	÷	13	45	П1	41	64	88	88	83	С/П	50
07	С/П	50	27	F1g	17	46	FBx	0	65	ИП3	63	84	БП	51
08	ИП0	60	28	П5	45	47	С/П	50	66	—	11	85	63	63
09	—	11	29	ИП2	62	48	П2	42	67	ИП4	64	86	БП	51
10	П2	42	30	ИП3	63	49	5	05	68	÷	13	87	49	49
11	3	03	31	+	10	50	С/П	50	69	ИП2	62	88	ИП0	60
12	С/П	50	32	ИП1	61	51	ПП	53	70	×	12	89	—	11
13	ИП0	60	33	—	11	52	88	88	71	ИП1	61	90	↑	0Е
14	—	11	34	ИП4	64	53	П3	43	72	+	10	91	F1g	17
15	П3	43	35	—	11	54	6	06	73	ИП6	66	92	ИП5	65
16	4	04	36	ИП5	65	55	С/П	50	74	×	12	93	×	12
17	С/П	50	37	÷	13	56	ПП	53	75	2	02	94	+	10
18	ИП0	60	38	П5	45	57	88	88	76	F1/x	23	95	В/0	52
19	—	11												

**Инструкция к прг. 58**

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:*  $t_0$  С/П 1  $t_1$  С/П 2  $t_2$  С/П 3  $t_3$  С/П 4  $t_4$   
С/П q

$n$  С/П 100 \* С/П 5  $t_n$  С/П 6  $t_{n+k}$  С/П 7  $\{t_x$

*Вычисления по программе:* С/П  $GI_x$

**Замечания.** После появления на индикаторе числа 100 (как и в программе 53 для расчета индексов удерживания Ковача) необходимо либо продолжить вычисления командой С/П (в случае  $k = 1$ ), либо набрать вместо символа «x» иное значение  $\Delta I = 100k$  при  $k > 1$ .

При вычислении  $q$  по временам удерживания трех реперных компонентов при вводе данных следует полагать  $t_2 = t_3$ .

Повторение расчетов с другими значениями  $t_n$ ,  $t_{n+k}$  и  $t_x$  при  $t_0 = \text{const}$ ,  $n = \text{const}$ ,  $k = \text{const}$  и  $q \approx \text{const}$  осуществляется следующей последовательностью команд:

$\overrightarrow{\text{ШГ}}$  С/П 5  $t_n$  С/П ... (далее, как в основном варианте).

**Контрольный пример.** Расчет линейно-логарифмического индекса удерживания метилового эфира циклогексен-1-карбоновой кислоты в режиме программирования температуры на стеклянной капиллярной колонке с OV-101. Времена удерживания (мин): декан 20,15, ундекан 25,95, додекан 31,35, тридекан 36,60, анализируемое соединение 26,53;  $t_0 = 4,07$ .

1. Параметр  $q$  определяют по данным для четырех алканов, значение  $GI_x$  — на основе времен удерживания реперов  $C_{11}$  и  $C_{12}$ :

В/0  $\Delta 4,07$  С/П 20,15 С/П 25,95 С/П 31,35 С/П 36,6 С/П —9,5949842

11 С/П 100 С/П 25,95 С/П 31,35 С/П 26,53 С/П 1110,51

2. Параметр  $q$  определяют по данным для трех алканов  $C_{10} - C_{12}$ , индекс удерживания — по временам алканов  $C_{10}$  и  $C_{13}$ :

В/О 4,07 С/П 20,15 С/П 25,95 С/П 25,95 С/П 31,35 С/П —10,536218  
10 С/П 100 300 С/П 20,15 С/П 36,6 С/П 26,53 С/П 1110,03

В практической работе может встретиться случай, когда анализируемые образцы не содержат групп из трех (тем более четырех) реперных алканов с числом атомов углерода, отличающимся на единицу. Расчет коэффициента  $q$  по временам удерживания трех произвольных реперных компонентов может быть выполнен по более общему соотношению:

$$q = \frac{(n_3 - n_2) t'_1 + (n_2 - n_1) t'_3 - (n_3 - n_1) t'_2}{(n_3 - n_1) \lg t'_2 - (n_3 - n_2) \lg t'_1 - (n_2 - n_1) \lg t'_3}.$$

Из-за усложнения формулы вычисление линейно-логарифмических индексов удерживания становится невозможным с применением микрокалькулятора БЗ-34. Приведенная ниже программа 59 предназначена для микрокалькулятора «Электроника МК-61» или «Электроника МК-52».

**Программа 59. Расчет линейно-логарифмических (обобщенных) индексов удерживания с произвольными реперными компонентами**

00	ПО	40	21	ПС	4С	41	F lg	17	61	FBx	0	81	—	11
01	1	01	22	ИПВ	6L	42	×	12	62	С/П	50	82	ИП4	64
02	С/П	50	23	—	11	43	ИПВ	6L	63	П2	42	83	÷	13
03	ПА	4—	24	ПА	4—	44	ИПЗ	63	64	5	05	84	ИП2	62
04	ХУ	14	25	ХУ	14	45	F lg	17	65	С/П	50	85	×	12
05	ИПО	60	26	ИПО	60	46	×	12	66	ПП	53	86	ИП1	61
06	—	11	27	—	11	47	—	11	67	93	93	87	+	10
07	П1	41	28	ПЗ	43	48	ИПА	6—	68	ПЗ	43	88	С/П	50
08	2	02	29	ИПВ	6L	49	ИП1	61	69	6	06	89	БП	51
09	С/П	50	30	×	12	50	F lg	17	70	С/П	50	90	78	78
10	ИПА	6—	31	ИП1	61	51	×	12	71	ПП	53	91	БП	51
11	—	11	32	ИПА	6—	52	—	11	72	93	93	92	64	64
12	ПВ	4L	33	×	12	53	÷	13	73	ИПЗ	63	93	ИПО	60
13	ХУ	14	34	+	10	54	П5	45	74	—	11	94	—	11
14	ИПО	60	35	ИП2	62	55	С/П	50	75	П4	44	95	↑	0E
15	—	11	36	ИПС	6C	56	↑	0E	76	7	07	96	F lg	17
16	П2	42	37	×	12	57	2	02	77	С/П	50	97	ИП5	65
17	3	03	38	—	11	58	F10 <sup>x</sup>	15	78	ПП	53	98	×	12
18	С/П	50	39	ИПС	6C	59	×	12	79	93	93	99	+	10
19	ИПА	6—	40	ИП2	62	60	П1	41	80	ИПЗ	63	—0	В/О	52
20	—	11												

**Инструкция к прг. 59**

*Подготовка к работе: В/О*

Ввод исходных данных:  $t_0$  C/П 1  $t_1 \uparrow n_1$  C/П 2  $t_2 \uparrow n_2$  C/П 3  $t_3 \uparrow n_3$  C/П  $q$

$n$  C/П 100 \* C/П 5  $t_n$  C/П 6  $t_{n+1}$  C/П 7  $\{t_x$

Вычисления по программе: C/П  $GI_x$

З а м е ч а н и е. Особенности расчетов по данной программе такие же, как и в предыдущей.

**Контрольный пример.** Времена удерживания декана, додекана и тридекана составляют 20,15, 31,35 и 36,60 мин соответственно, время удерживания анализируемого соединения (см. контрольный пример к программе 58) 26,53 мин,  $t_0 = 4,07$ .

Ответ:  $q = -9,1289781$ ,  $GI_x = 1111,0493$ .

## 6.10. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Задачей всех методов количественного анализа является получение на основе аналитических сигналов (в газовой хроматографии — параметров пиков,  $P_i$ ) информации о количествах отдельных веществ в пробе ( $m_i$ ) или их содержаний ( $C_i$ ), выраженных в массовых или объемных долях (объемное выражение чаще применяют для газообразных образцов) [47, 53]. Основные измеряемые параметры хроматографических пиков представляют собой их площади ( $P_i = S_i$ ), высоты ( $P_i = h_i$ ) или произведения высот на времена удерживания ( $P_i = h_i t_{Ri}$ ). В большинстве методов расчеты проводят по сравнительно несложным формулам, поэтому при решении единичных задач применение специальных программ может оказаться нерациональным. Преимущества программируемых микрокалькуляторов проявляются только при обработке сравнительно больших массивов данных. Однако использование таких калькуляторов позволяет дополнять получаемые результаты оценками погрешностей, что резко повышает их информативность.

### 6.10.1. МЕТОД АБСОЛЮТНОЙ ГРАДУИРОВКИ

В методе абсолютной градуировки для проведения количественных определений необходима предварительная стадия расчета градуировочных коэффициентов  $k_i$  зависимости  $C_i = k_i P_i$  (или  $m_i = k_i' P_i$ ) по данным анализа серии градуировочных растворов с различными концентрациями каждого из определяемых веществ. Вычисление коэффициентов  $k_i$  и их стандартных отклонений  $s_k$  чаще всего проводят методом наименьших квадратов (см. программы 4—6, 37). Для определения содержаний (%) анализируемых веществ используют соотношение:

$$C_i = \frac{k_i P_i}{q} \cdot 100.$$

Здесь  $q$  — величина пробы анализируемой смеси (см<sup>3</sup> для газов, мкл или мкг для жидкостей и твердых образцов).

Коэффициент 100 можно включать в эту формулу в явном виде, но фактически этот множитель может быть объединен с коэффициентом  $k_i$  еще в ходе предварительной градуировки.

Оценку погрешности величин  $C_i$  проводят по соотношениям:

$$\delta C_i = \sqrt{(\delta q)^2 + (\delta k_i)^2 + (\delta P_i)^2}, \quad \Delta C_i = C_i \delta C_i.$$

В программе 60 предусмотрено вычисление относительной ( $\delta C_i = \Delta C_i / C_i$ ) и абсолютной случайных составляющих ( $\Delta C_i$ ) погрешности определения содержаний на основе данных об относительных погрешностях (относительных стандартных отклонениях или коэффициентах вариации, доверительных интервалах с заданной надежностью) всех исходных параметров ( $q$ ,  $k_i$  и  $P_i$ ).

**Программа 60. Количественный анализ методом абсолютной градуировки**

00	П4	44	08	П6	46	16	F10*	15	24	ИП5	65	32	×	12
01	ХУ	14	09	ХУ	14	17	П7	47	25	Fx <sup>2</sup>	22	33	ИП7	67
02	П1	41	10	П3	43	18	×	12	26	+	10	34	÷	13
03	С/П	50	11	ИП2	62	19	С/П	50	27	ИП6	66	35	С/П	50
04	П5	45	12	×	12	20	БП	51	28	Fx <sup>2</sup>	22	36	БП	51
05	ХУ	14	13	ИП1	61	21	04	04	29	+	10	37	04	04
06	П2	42	14	÷	13	22	ИП4	64	30	F√-	21			
07	С/П	50	15	2	02	23	Fx <sup>2</sup>	22	31	С/П	50			

**Инструкция к прг. 60**

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:*  $q \uparrow \delta q$  С/П  $k_i \uparrow \delta k_i$  С/П  $P_i \uparrow \Delta P_i$

*Вычисления по программе:* С/П  $C_i$   $\overrightarrow{\text{ПГ}}$   $\overrightarrow{\text{ПГ}}$  С/П  $\delta C_i$  С/П  $\Delta C_i$

**З а м е ч а н и е.** При отсутствии данных об относительных погрешностях исходных величин вместо значений  $\delta q$ ,  $\delta k_i$  и  $\delta P_i$  следует ввести произвольные числа, например 1 %.

**Контрольный пример.**  $q = 6,0837$  мг,  $\delta q = 1,5$  %,  $k = 3,71 \cdot 10^{-7}$ ,  $\delta k = 4,7$  %;  $P = 5,23 \cdot 10^4$ ,  $\delta P = 5,1$  %.

*Ответ:*  $C_i = 0,31893913$ ,  $\delta C_i = 7,0957733$  %,  $\Delta C_i = 0,022631198$ .

Простейшим вариантом метода абсолютной градуировки является определение содержания некоторого соединения  $C_i$  по данным анализа только одного градуировочного раствора с близким содержанием определяемого вещества. В этом случае для устранения дополнительных источников погрешностей пробы обоих образцов целесообразно выбирать равными.

Расчет  $C_i$  производят по формуле:

$$C_i = \frac{CP_i}{P}, \quad \delta C_i = \sqrt{(\delta P)^2 + (\delta P_i)^2}.$$

Здесь  $C$  — содержание определяемого соединения в градуировочном растворе;  $P_i$ ,  $P$  — соответствующие анализируемому и градуировочному растворам параметры хроматографических пиков.

Значение случайной составляющей погрешности концентрации  $\delta C$  можно оценить по процедуре приготовления градуировочного раствора, однако, как правило, она значительно меньше погрешности хроматографических данных  $\delta P_i$  и  $\delta P$  и практически ею можно пренебречь.

**Программа 61. Количественный анализ на основе одного градуировочного образца**

00	П0	40	07	ХУ	14	13	С/П	50	19	$Fx^2$	22	25	2	02
01	С/П	50	08	ИПЗ	63	14	БП	51	20	+	10	26	$F10^x$	15
02	П1	41	09	÷	13	15	06	06	21	$F\sqrt{-}$	21	27	÷	13
03	ХУ	14	10	ИП0	60	16	ИП1	61	22	С/П	50	28	С/П	50
04	ПЗ	43	11	×	12	17	$Fx^2$	22	23	ИП4	64	29	БП	51
05	С/П	50	12	П4	44	18	ИП2	62	24	×	12	30	06	06
06	П2	42												

**Инструкция к прг. 61**

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:*  $C$  С/П  $P \uparrow \delta P$  С/П  $\{P_i \uparrow \delta P_i$

*Вычисления по программе:* С/П  $C_i\}$   $\overrightarrow{\text{ШГ}}$  С/П  $\delta C_i$  С/П  $\Delta C_i\}$

**Контрольный пример.**  $C = 3,06$  мг/мл,  $P = 39\,650$ ,  $\delta P = 5,2\%$ ,  $P_i = 44\,700$ ,  $\delta P_i = 6,1\%$ .

*Ответ:*  $C_i = 3,449735$ ,  $\delta C_i = 8,0156097\%$  от  $C_i$   $\Delta C_i = 0,27651729$ .

В наиболее общем виде расчеты методом абсолютной градуировки должны включать предварительное определение градуировочных коэффициентов по данным анализа серии градуировочных растворов с использованием метода наименьших квадратов для линейной зависимости  $y = ax$  (в данном случае  $C_i = kP_i$ ).

$$k = \frac{\sum C_i P_i}{\sum P_i^2}, \quad s_0^2 = \frac{\sum (C_i - kP_i)^2}{N - 1}, \quad s_k^2 = \frac{s_0^2}{\sum P_i^2},$$

после преобразования получаем:

$$s_k = \sqrt{\frac{1}{N - 1} \left[ \frac{\sum C_i^2}{\sum P_i^2} - \left( \frac{\sum C_i P_i}{\sum P_i^2} \right)^2 \right]}.$$

Суммарная погрешность результата определений может быть оценена по формуле:

$$\delta C_i = \sqrt{s_k^2 + (\delta P_i)^2}.$$

**Программа 62. Количественный анализ  
методом абсолютной градуировки  
по серии градуировочных растворов**

00	П0	40	15	С/П	50	30	÷	13	45	F√	21	60	БП	51
01	П9	49	16	↑	0Е	31	П8	48	46	С/П	50	61	55	55
02	СХ	0Г	17	Fx²	22	32	С/П	50	47	ИП8	68	62	ИП6	66
03	П1	41	18	ИП3	63	33	ИП1	61	48	÷	13	63	Fx²	22
04	П2	42	19	+	10	34	ИП3	63	49	2	02	64	ИП7	67
05	П3	43 <sup>в</sup>	20	П3	43	35	÷	13	50	F10 <sup>х</sup>	15	65	Fx²	22
06	П4	44	21	ХУ	14	36	ИП2	62	51	ПВ	4L	66	+	10
07	КИП4	Г4	22	ИПА	6—	37	ИП3	63	52	×	12	67	F√	21
08	ИП4	64	23	×	12	38	÷	13	53	П7	47	68	С/П	50
09	С/П	50	24	ИП2	62	39	Fx²	22	54	С/П	50	69	×	12
10	ПА	4—	25	+	10	40	—	11	55	П6	46	70	ИПВ	6L
11	Fx²	22	26	П2	42	41	ИП9	69	56	ХУ	14	71	÷	13
12	ИП1	61*	27	FL0	5Г	42	1	01	57	ИП8	68	72	С/П	50
13	+	10	28	07	07	43	—	11	58	×	12	73	БП	51
14	П1	41	29	ИП3	63	44	÷	13	59	С/П	50	74	55	55

**Инструкция к прг. 62**

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:*  $N$  С/П  $\{i$   $C_i$  С/П  $P_i$  С/П  $\} k$  С/П  $s_k$  С/П  $\delta k$

*Вычисления по программе:*  $\{P_i \uparrow \delta P$  С/П  $C_i\} \overrightarrow{\text{ШГ}}$  С/П  $\delta C_i$  С/П  $\Delta C_i$

**Контрольный пример.**  $N = 3$ ,  $C_1 = 5,29$  мг/мл,  $P_1 = 8280$ ,  $C_2 = 10,66$ ,  $P_2 = 16\,910$ ,  $C_3 = 31,90$ ,  $P_3 = 48\,530$ ,  $k = 6,5401709 \cdot 10^{-4}$ ,  $s_k = 6,0905664 \cdot 10^{-6}$ ,  $\delta k = 0,93125493 \%$ ,  $P_i = 21\,670$ ,  $\delta P_i = 5,2 \%$ .

*Ответ:*  $C_i = 14,17255$  мг/мл,  $\delta C_i = 5,2827299 \%$ ,  $\Delta C_i = 0,74869753$ .

**6.10.2. МЕТОД ВНУТРЕННЕЙ НОРМАЛИЗАЦИИ**

В данном методе количественного анализа предусматривается отнесение измеренных параметров отдельных хроматографических пиков к суммарному сигналу детектора на все летучие компоненты пробы, присутствующие в анализируемом образце.

Содержание (%) отдельных компонентов в анализируемой смеси находят по формуле:

$$C_i = \frac{f_i P_i}{\sum f_i P_i} \cdot 100.$$



Здесь  $P_i$  — нормируемые параметры хроматографических сигналов;  $f_i$  — предварительно определенные нормировочные (градуировочные) множители каждого из компонентов смеси относительно одного из них или любого другого соединения (стандарта).

При анализе сложных образцов, содержащих преимущественно соединения близкой химической природы, допускается принимать все значения  $f_i$  равными единице, что приводит, однако, к некоторому снижению точности анализа за счет возрастания вклада систематической погрешности. Наиболее распространенный способ экспериментального определения  $f_i$  состоит в хроматографическом анализе серии искусственных смесей необходимых компонентов с выбранным стандартным веществом и последующем расчете по формуле

$$f_i = C_i P_{ст} / (C_{ст} P_i)$$

с дальнейшей статистической обработкой совокупности значений  $f_i$  для каждого соединения.

Оценки погрешности определения содержаний отдельных компонентов  $C_i$  методом внутренней нормализации проводят на основе общего соотношения

$$\Delta C_i = \sqrt{\left(\frac{\partial C_i}{\partial P_i} \Delta P_i\right)^2 + \left(\frac{\partial C_i}{\partial f_i} \Delta f_i\right)^2}$$

с учетом того, что

$$\frac{\partial C_i}{\partial f_i} = \frac{C_i (1 - C_i)}{f_i}, \quad \frac{\partial C_i}{\partial P_i} = \frac{C_i (1 - C_i)}{P_i}.$$

Окончательное выражение имеет вид:

$$\delta C_i = (1 - C_i) \sqrt{(\delta P_i)^2 + (\delta f_i)^2}, \quad \Delta C_i = C_i \delta C_i.$$

Возможности программируемых микрокалькуляторов позволяют наиболее эффективно обрабатывать данные для смесей, содержащие не более 10 компонентов. Для более многокомпонентных смесей необходимо повторять ввод всех исходных данных (см. программу, приведенную в руководстве [47]), так что процедура ввода становится излишне сложной. В программе 63 предусмотрен расчет величин  $C_i$  ( $i \leq N \leq 10$ ) и при необходимости для каждой из них получение оценок случайной составляющей погрешности  $\delta C_i$  и  $\Delta C_i$ . Для последней операции необходим дополнительный ввод значений  $\delta P_i$  и  $\delta f_i$  (%).

**Программа 63. Количественный анализ  
методом внутренней нормализации**

00	П2	42	11	+	10	21	С/П	50	31	С/П	50	41	—	11
01	П3	43	12	П1	41	22	4	04	32	БП	51	42	×	12
02	4	04	13	ИП4	64	23	П4	44	33	47	47	43	С/П	50
03	П4	44	14	3	03	24	КИП4	Г4	34	$Fx^2$	22	44	ИП5	65
04	СХ	0Г	15	—	11	25	ИП1	61	35	ХУ	14	45	×	12
05	П1	41	16	FL3	5—	26	÷	13	36	$Fx^2$	22	46	С/П	50
06	1	01	17	07	07	27	П5	45	37	+	10	47	FL2	58
07	С/П	50	18	1	01	28	2	02	38	$F\sqrt{\quad}$	21	48	24	24
08	×	12	19	1	01	29	$F10^x$	15	39	1	01	49	СХ	0Г
09	КП4	L4	20	1	01	30	×	12	40	ИП5	65	50	С/П	50
10	ИП1	61												

### Инструкция к прг. 63

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:* N С/П {i P<sub>i</sub> ↑ f<sub>i</sub> С/П} 111

*Вычисления по программе:* {С/П C<sub>i</sub>} 0

**З а м е ч а н и я.** Символ 111, высвечиваемый на индикаторе, означает конец ввода исходных данных; для оценки погрешностей C<sub>i</sub> используется следующая последовательность команд:

$$\{C/П C_i \overrightarrow{\Pi\Gamma} \delta P_i \uparrow \delta f_i C/П \delta C_i C/П \Delta C_i\} 0$$

**Контрольный пример.** N = 4, P<sub>1</sub> = 1, f<sub>1</sub> = 0,99, P<sub>2</sub> = 1, f<sub>2</sub> = 1,11, P<sub>3</sub> = 1, f<sub>3</sub> = 1, P<sub>4</sub> = 1, f<sub>4</sub> = 1,08.

**Ответ:** C<sub>1</sub> = 23,68421, C<sub>2</sub> = 26,555023, C<sub>3</sub> = 23,923444, C<sub>4</sub> = 25,83732, δP<sub>4</sub> = 2,5 %, δf<sub>4</sub> = 3,7 %, δC<sub>4</sub> = 3,3116771, ΔC<sub>4</sub> = 0,8556486.

#### 6.10.3. МЕТОД ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Данный способ количественного анализа предусматривает введение в известное количество анализируемого образца определенное количество не содержащегося в нем эталонного соединения (внутреннего стандарта) с последующим хроматографическим анализом приготовленной смеси. Содержание (%) компонентов в исходном образце находят по формуле:

$$C_i = \frac{q_{ст}}{q_{см}} \frac{P_i f_i}{P_{ст}} \cdot 100.$$

Здесь q<sub>ст</sub>, q<sub>см</sub> — количества внутреннего стандарта и исходного образца, взятые для приготовления анализируемой смеси; P<sub>i</sub>, P<sub>ст</sub> — измеряемые параметры хроматографических пиков каждого из компонентов смеси и стандарта; f<sub>i</sub> — градуировочные (нормировочные) множители для каждого из определяемых соединений относительно стандарта.

Оценку случайной погрешности определения C<sub>i</sub> проводят по формуле:

$$\delta C_i = \sqrt{(\delta P_i)^2 + (\delta P_{ст})^2 + (\delta f_i)^2}, \quad \Delta C_i = C_i \delta C_i.$$

При этом предполагается, что погрешности величин  $q_{ст}$  и  $q_{см}$  значительно меньше погрешностей, определяемых по хроматографическим данным величин  $P_i$ ,  $P_{ст}$  и  $f_i$  и практически не влияют на конечный результат (при взятии навесок 0,5—5 г на аналитических весах погрешности определения  $q_{ст}$  и  $q_{см}$ , как правило, составляют несколько десятых долей миллиграмма).

**Программа 64. Количественный анализ методом внутреннего стандарта**

00 ↑	0Е	09 П5	45	18 ÷	13	27 09	09	36 F√	21
01 С/П	50	10 ХУ	14	19 ИПО	60	28 ИП4	64	37 С/П	50
02 ÷	13	11 П2	42	20 ×	12	29 Fx <sup>2</sup>	22	38 ×	12
03 ПО	40	12 С/П	50	21 2	02	30 ИП5	65	39 ИП7	67
04 С/П	50	13 П6	46	22 F10*	15	31 Fx <sup>2</sup>	22	40 ÷	13
05 П4	44	14 ХУ	14	23 П7	47	32 +	10	41 С/П	50
06 ХУ	14	15 ИП2	62	24 ×	12	33 ИП6	66	42 БП	51
07 П1	41	16 ×	12	25 С/П	50	34 Fx <sup>2</sup>	22	43 09	09
08 С/П	50	17 ИП1	61	26 БП	51	35 +	10		

**Инструкция к прг. 64**

Подготовка к работе: В/0

Ввод исходных данных:  $q_{ст}$  С/П  $q_{см}$  С/П  $P_{ст}$  ↑  $\delta P_{ст}$  С/П  $f_i$  ↑  $\delta f_i$  С/П  $P_i$  ↑  $\delta P_i$

Вычисления по программе: С/П  $C_i$  ШГ С/П  $\delta C_i$  С/П  $\Delta C_i$

Контрольный пример.  $q_{ст} = 0,035$  г,  $q_{см} = 5,86555$  г,  $P_{ст} = 2560$ ,  $\delta P_{ст} = 3,1$  %,  $f_i = 1,08$ ,  $\delta f_i = 3,6$  %,  $P_i = 37\,700$ ,  $\delta P_i = 4,5$  %.

Ответ:  $C_i = 9,4903979$  %,  $\delta C_i = 6,5436992$  % от  $C_i$ ,  $\Delta C_i = 0,5889329$  %.

**6.10.4. МЕТОД СТАНДАРТНОЙ ДОБАВКИ**

В одном из вариантов метода внутреннего стандарта — так называемом методе стандартной добавки — в качестве стандарта используют соединение, уже присутствующее в анализируемом образце. В этом случае для получения количественных данных о составе исходной смеси необходим хроматографический анализ двух объектов: собственно исходной смеси и образца, полученного после введения в нее известного количества одного из присутствующих в ней компонентов [53].

Содержание в исходном образце каждого из компонентов и вещества, выбранного в качестве стандартной добавки, вычисляют по различным формулам:

$$C_i = \frac{q_{ст}/q_{см}}{\frac{P_{ст2}}{f_i P_{i2}} - \frac{P_{ст1}}{f_i P_{i1}}} \cdot 100 = 100 \frac{q_{ст}}{q_{см}} \frac{f_i P_{i2} P_{i1}}{P_{ст2} P_{i1} - P_{ст1} P_{i2}},$$

$$C_{ст} = \frac{q_{ст}/q_{см}}{\frac{P_{ст2}}{P_{i2}} - \frac{P_{i1}}{P_{ст1}}} \cdot 100 = 100 \frac{q_{ст}}{q_{см}} \frac{P_{ст1} P_{i2}}{P_{ст2} P_{i1} - P_{ст1} P_{i2}}.$$

Здесь  $q_{\text{см}}$  и  $q_{\text{ст}}$  — количества исходного образца и стандартной добавки, взятые для приготовления анализируемой смеси;  $P_i$  и  $P_{\text{ст}}$  — количественные параметры хроматографических пиков каждого из определяемых веществ и стандартной добавки в исходном образце (индекс 1) и после введения стандарта (индекс 2);  $f_i$  — нормировочные множители каждого из компонентов относительно стандартного вещества (при этом принимается, что  $f_{\text{ст}} \equiv 1$ ).

При расчете  $C_{\text{ст}}$  используют данные по параметрам хроматографических пиков любого компонента смеси.

Оценку погрешностей величин  $C_i$  и  $C_{\text{ст}}$  проводят по общим соотношениям следующего вида:

$$\Delta C_i = \sqrt{\left(\frac{\partial C_i}{\partial f_i} \Delta f_i\right)^2 + \left(\frac{\partial C_i}{\partial P_{\text{ст}1}} \Delta P_{\text{ст}1}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_i}{\partial P_{\text{ст}2}} \Delta P_{\text{ст}2}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_i}{\partial P_{i1}} \Delta P_{i1}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_i}{\partial P_{i2}} \Delta P_{i2}\right)^2},$$

$$\Delta C_{\text{ст}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{\text{ст}}}{\partial P_{\text{ст}1}} \Delta P_{\text{ст}1}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{ст}}}{\partial P_{\text{ст}2}} \Delta P_{\text{ст}2}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{ст}}}{\partial P_{i1}} \Delta P_{i1}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{ст}}}{\partial P_{i2}} \Delta P_{i2}\right)^2},$$

при этом, обозначив  $P_{\text{ст}2}P_{i1} - P_{\text{ст}1}P_{i2} = D$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial f_i} \Delta f_i &= C_i \delta f_i, & \frac{\partial C_i}{\partial P_{\text{ст}1}} \Delta P_{\text{ст}1} &= \frac{C_i}{D} P_{i2} P_{\text{ст}1} \delta P_{\text{ст}1}, \\ \frac{\partial C_i}{\partial P_{\text{ст}2}} \Delta P_{\text{ст}2} &= -\frac{C_i}{D} P_{i1} P_{\text{ст}2} \delta P_{\text{ст}2}, & \frac{\partial C_i}{\partial P_{i1}} \Delta P_{i1} &= -\frac{C_i}{D} P_{i2} P_{\text{ст}1} \delta P_{i1}, \\ \frac{\partial C_i}{\partial P_{i2}} \Delta P_{i2} &= \frac{C_i}{D} P_{\text{ст}2} P_{i1} \delta P_{i2}, & \frac{\partial C_{\text{ст}}}{\partial P_{\text{ст}1}} \Delta P_{\text{ст}1} &= \frac{C_{\text{ст}}}{D} P_{\text{ст}2} P_{i1} \delta P_{\text{ст}1}, \\ \frac{\partial C_{\text{ст}}}{\partial P_{\text{ст}2}} \Delta P_{\text{ст}2} &= -\frac{C_{\text{ст}}}{D} P_{\text{ст}2} P_{i1} \delta P_{\text{ст}2}, & \frac{\partial C_{\text{ст}}}{\partial P_{i1}} \Delta P_{i1} &= -\frac{C_{\text{ст}}}{D} P_{\text{ст}2} P_{i1} \delta P_{i1}, \\ & & \frac{\partial C_{\text{ст}}}{\partial P_{i2}} \Delta P_{i2} &= \frac{C_{\text{ст}}}{D} P_{\text{ст}2} P_{i1} \delta P_{i2}. \end{aligned}$$

Окончательно получаем:

$$\delta C_i = \frac{1}{D} \sqrt{(D \delta f_i)^2 + (P_{i2} P_{\text{ст}1} \delta P_{\text{ст}1})^2 + (P_{i1} P_{\text{ст}2} \delta P_{\text{ст}2})^2 + (P_{i2} P_{\text{ст}1} \delta P_{i1})^2 + (P_{i1} P_{\text{ст}2} \delta P_{i2})^2},$$

$$\delta C_{\text{ст}} = \frac{P_{i1} P_{\text{ст}2}}{D} \sqrt{(\delta P_{\text{ст}1})^2 + (\delta P_{\text{ст}2})^2 + (\delta P_{i1})^2 + (\delta P_{i2})^2}.$$

Возможности программируемых микрокалькуляторов не позволяют объединить в одной программе оценки погрешностей величин  $C_i$  и  $C_{\text{ст}}$ , поэтому вариант программы с такими оценками (программа 63) должен включать одну из двух приведенных ниже подпрограмм (отдельно для  $\delta C_i$ ,  $\Delta C_i$  и  $\delta C_{\text{ст}}$ ,  $\Delta C_{\text{ст}}$ ).

**Программа 65. Количественный анализ  
методом стандартной добавки (без оценки погрешностей)**

00	↑	0E	09	П2	42	18	ИП2	62	27	×	12	36	ИП3	63
01	С/П	50	10	С/П	50	19	ИП3	63	28	ИП1	61	37	×	12
02	÷	13	11	ПА	4—	20	×	12	29	×	12	38	ИПА	6—
03	П0	40	12	1	01	21	ИП1	61	30	2	02	39	×	12
04	1	01	13	С/П	50	22	ИП4	64	31	F10 <sup>x</sup>	15	40	С/П	50
05	С/П	50	14	П3	43	23	×	12	32	×	12	41	БП	51
06	П1	41	15	2	02	24	—	11	33	С/П	50	42	11	11
07	2	02	16	С/П	50	25	÷	13	34	ИП1	61			
08	С/П	50	17	П4	44	26	ИП0	60	35	÷	13			

**Инструкция к прг. 65**

*Подготовка к работе: В/0*

*Ввод исходных данных:  $q_{ст}$  С/П  $q_{см}$  С/П 1  $P_{ст1}$  С/П 2  $P_{ст2}$  С/П  $\{f_i$  С/П 1  $P_{i1}$  С/П 2  $P_{i2}$*

*Вычисления по программе: С/П  $C_{ст}$  С/П  $C_i$ }*

**Контрольный пример.**  $q_{ст} = 0,315$  г,  $q_{см} = 10,65$  г,  $P_{ст1} = 130$ ,  $P_{ст2} = 27\ 200$ ,  $f_i = 1,08$ ,  $P_{i1} = 3190$ ,  $P_{i2} = 3070$ .

**Ответ:**  $C_{ст} = 1,3667379 \cdot 10^{-2}$ ,  $C_i = 3,6220654 \cdot 10^{-1}$ .

**Программа 66. Количественный анализ  
методом стандартной добавки (с оценкой погрешностей)**

00	↑	0E	11	ХУ	14	22	С/П	50	33	П9	49	44	ИП1	61
01	С/П	50	12	П2	42	23	П8	48	34	÷	13	45	÷	13
02	÷	13	13	С/П	50	24	ХУ	14	35	ИП0	60	46	ИП3	63
03	П0	40	14	ПВ	4L	25	П4	44	36	×	12	47	×	12
04	1	01	15	ХУ	14	26	ИП2	62	37	ИП1	61	48	ИПА	6—
05	С/П	50	16	ПА	4—	27	ИП3	63	38	×	12	49	×	12
06	П5	45	17	2	02	28	×	12	39	2	02	50	ПД	4Г
07	ХУ	14	18	С/П	50	29	ИП1	61	40	F10 <sup>x</sup>	15	51	С/П	50
08	П1	41	19	П7	47	30	ИП4	64	41	×	12	52	БП	51
09	С/П	50	20	ХУ	14	31	×	12	42	ПС	4С	53	14	14
10	П6	46	21	П3	43	32	—	11	43	С/П	50			

**Подпрограмма I. Расчет оценок погрешности  $C_i$**

54	ИПВ	6L	63	Fx <sup>2</sup>	22	72	ИП4	64	81	ИП8	68	90	ИПД	6Г
55	ИП9	69	64	+	10	73	ИП1	61	82	×	12	91	×	12
56	×	12	65	ИП3	63	74	ИП7	67	83	×	12	92	2	02
57	Fx <sup>2</sup>	22	66	ИП2	62	75	×	12	84	Fx <sup>2</sup>	22	93	F10 <sup>x</sup>	15
58	ИП4	64	67	ИП6	66	76	×	12	85	+	10	94	÷	13
59	ИП1	61	68	×	12	77	Fx <sup>2</sup>	22	86	F√	21	95	С/П	50
60	ИП5	65	69	×	12	78	+	10	87	ИП9	69	96	БП	51
61	×	12	70	Fx <sup>2</sup>	22	79	ИП2	62	88	÷	13	97	14	14
62	×	12	71	+	10	80	ИП3	63	89	С/П	50			

54	ИП5	65	60	$Fx^2$	22	66	ИП3	63	72	С/П	50	78	С/П	50
55	$Fx^2$	22	61	+	10	67	×	12	73	ИПС	6С	79	БП	51
56	ИП6	66	62	ИП8	68	68	ИП2	62	74	×	12	80	14	14
57	$Fx^2$	22	63	$Fx^2$	22	69	×	12	75	2	02			
58	+	10	64	+	10	70	ИП9	69	76	$F10^x$	15			
59	ИП7	67	65	$F\sqrt{\quad}$	21	71	÷	13	77	÷	13			

## Инструкция к прг. 66

Подготовка к работе: В/0

Ввод исходных данных:  $q_{ст}$  С/П  $q_{см}$  С/П 1  $P_{ст1}$  ↑  $\delta P_{ст1}$  С/П  $P_{ст2}$  ↑  $\delta P_{ст2}$  С/П  $\{f_i$  ↑  $\delta f_i$  С/П 2  $P_{i1}$  ↑  $\delta P_{i1}$  С/П  $P_{i2}$  ↑  $\delta P_{i2}$ Вычисления по программе: С/П  $C_{ст}$  С/П  $C_i$  ШГ или БП 54 С/П  $\delta C$  С/П  $\Delta C$  }

З а м е ч а н и е. При замене подпрограмм исходные данные для вычисления погрешностей в регистрах памяти 1—8, А, В сохраняются.

Контрольный пример.  $q_{ст} = 0,315$  г,  $q_{см} = 10,65$  г,  $P_{ст1} = 130$ ,  $\delta P_{ст1} = 2,9$  %,  $P_{ст2} = 27\,200$ ,  $\delta P_{ст2} = 3,3$  %,  $f_i = 1,08$ ,  $\delta f_i = 2,6$  %,  $P_{i1} = 3\,190$ ,  $\delta P_{i1} = 3,7$  %,  $P_{i2} = 3\,070$ ,  $\delta P_{i2} = 3,4$  %.Ответ:  $C_{ст} = 1,3667379 \cdot 10^{-2}$  %,  $C_i = 3,6220654 \cdot 10^{-1}$  %.

Оценка погрешности с подпрограммой 1:

$$\delta C_i = 5,4238758 \% \text{ от } C_i, \Delta C_i = 1,9645633 \cdot 10^{-2} \%$$

Оценка погрешности с подпрограммой 2:

$$\delta C_{ст} = 6,705421 \% \text{ от } C_{ст}, \Delta C_{ст} = 9,164553 \cdot 10^{-4} \%$$

## 6.10.5. МЕТОД ДВОЙНОГО ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Для увеличения надежности количественных газохроматографических определений, повышения воспроизводимости и правильности результатов анализа за счет их меньшей подверженности искажающему влиянию экспериментальных факторов (например, флуктуаций режима) и, что немаловажно в практической работе, частичной компенсации возможных погрешностей приготовления анализируемых смесей оказывается целесообразным увеличение числа соединений, вводимых в анализируемые образцы в качестве внутренних стандартов. Так, при использовании двух подобных соединений расчетная формула метода двойного внутреннего стандарта имеет вид [54]:

$$C_i = \frac{P_i f_i}{q_{ст}} \sqrt{\frac{q_{ст1}}{P_{ст1} f_{ст1}} \frac{q_{ст2}}{P_{ст2} f_{ст2}}}$$

Здесь  $q_{см}$ ,  $q_{ст1}$  и  $q_{ст2}$  — количества исходного образца и двух стандартных соединений, вводимых в него перед анализом;  $P_i$ ,  $P_{ст1}$  и  $P_{ст2}$  — параметры хроматографических пиков этих веществ;  $f_i$ ,  $f_{ст1}$  и  $f_{ст2}$  — нормировочные (градуировочные) множители (целесообразно принимать одно из значений  $f_{ст}$ , например для второго из них, равным единице  $f_{ст2} = 1$ , а все остальные значения выражать относительно этого соединения).

Оценка случайной составляющей погрешности результата в методе двойного внутреннего стандарта осуществляется по соотношению:

$$\delta C_i = \sqrt{(\delta P_i)^2 + (\delta f_i)^2 + \frac{1}{4} [(\delta P_{ст1})^2 + (\delta P_{ст2})^2 + (\delta f_{ст1})^2 + (\delta f_{ст2})^2]}.$$

Программа 67. Количественный анализ методом двойного внутреннего стандарта

00	ПО	40	13	F,	25	26	П1	41	39	ИП2	62	52	ИП1	61
01	С/П	50	14	÷	13	27	F,	25	40	+	10	53	4	04
02	×	12	15	С/П	50	28	÷	13	41	П2	42	54	÷	13
03	С/П	50	16	Fx <sup>2</sup>	22	29	F√-	21	42	F,	25	55	+	10
04	Fx <sup>2</sup>	22	17	ИП1	61	30	П4	44	43	×	12	56	F√-	21
05	П1	41	18	+	10	31	С/П	50	44	ИП0	60	57	С/П	50
06	F,	25	19	П1	41	32	Fx <sup>2</sup>	22	45	÷	13	58	ИП3	63
07	÷	13	20	F,	25	33	П2	42	46	П3	43	59	×	12
08	С/П	50	21	÷	13	34	F,	25	47	2	02	60	С/П	50
09	Fx <sup>2</sup>	22	22	С/П	50	35	ИП4	64	48	F10*	15	61	БП	51
10	ИП1	61	23	Fx <sup>2</sup>	22	36	×	12	49	×	12	62	32	32
11	+	10	24	ИП1	61	37	С/П	50	50	С/П	50			
12	П1	41	25	+	10	38	Fx <sup>2</sup>	22	51	ИП2	62			

## Инструкция к прг. 67

Подготовка к работе: В/0

Ввод исходных данных:  $q_{см}$  С/П  $q_{ст1}$  ↑  $q_{ст2}$  С/П  $P_{ст1}$  ↑  $\delta P_{ст1}$  С/П  $f_{ст1}$  ↑  $\delta f_{ст1}$  С/П  $P_{ст2}$  ↑  $\delta P_{ст2}$  С/П  $f_{ст2}$  ↑  $\delta f_{ст2}$  С/П  $\{P_i \uparrow \delta P_i$  С/П  $f_i \uparrow \delta f_i$

Вычисления по программе: С/П  $C_i$  С/П  $\delta C_i$  С/П  $\Delta C_i$

Контрольный пример.  $q_{см} = 5,86$  г,  $q_{ст1} = 0,519$  г,  $q_{ст2} = 0,664$  г,  $P_{ст1}(\delta P) = 6080$  (3,2 %),  $f_{ст1}(\delta f) = 1,11$  (1,6 %),  $P_{ст2}(\delta P) = 8510$  (2,7 %),  $f_{ст2}(\delta f) = 1$  (0),  $P_i(\delta P_i) = 2210$  (4,3 %),  $f_i(\delta f_i) = 0,87$  (1,5 %).

Ответ:  $C_i = 2,5415786$ ,  $\delta C_i = 5,0756772$  % от  $C_i$ ,  $\Delta C_i = 0,12900233$ .

## 6.11. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ НЕИЗВЕСТНЫХ ВЕЩЕСТВ

Во всех рассмотренных выше методах количественного газохроматографического анализа в расчетные формулы входят градуировочные множители  $f_i$  определяемых веществ относительно предварительно выбранных стандартных соединений. Необходимость их определения означает, что все анализируемые соединения должны быть известными (предварительно идентифицированными) и иметься в распоряжении экспериментатора в чистом виде. Если же исходные образцы содержат одно или несколько неидентифицированных веществ, то необходима модификация приемов количественного анализа.





Тогда содержание компонентов в первом образце составляет:

$$N_{11} = \frac{f_1 P_{11}}{\rho_1 q_1} = \frac{\rho_2 q_2 / \rho_1 q_1 - P_{22} / P_{12}}{P_{21} / P_{11} - P_{22} / P_{12}}, \quad N_{12} = 1 - N_{11},$$

а случайная составляющая погрешности определения этих величин равна:

$$\Delta N_{11} = \Delta N_{12} = \frac{1}{(P_{21}/P_{11}) - P_{22}/P_{12}} \times \\ \times \sqrt{\left(\frac{P_{21}}{P_{11}}\right)^2 (\delta P_{21}^2 + \delta P_{11}^2) + \left(\frac{P_{22}}{P_{12}}\right)^2 \left(\frac{\rho_2 q_2}{\rho_1 q_1} - \frac{P_{21}}{P_{11}}\right)^2 (\delta P_{22}^2 + \delta P_{12}^2)}.$$

При оценке суммарной погрешности определения принимается, что точность измерения плотностей растворов значительно выше точности хроматографических параметров и практически не влияет на конечный результат, вследствие чего его можно пренебречь. Учет плотности анализируемых образцов означает, что величины  $N_{11}$  и  $N_{12}$  соответствуют массовым долям (%) каждого из компонентов.

Данный способ пригоден для анализа смесей с минимальным содержанием какого-либо из компонентов не менее 5—10 %. Такого же порядка должны быть различия его концентрации в сравниваемых образцах. В противном случае из-за объективных экспериментальных погрешностей измерения площадей пиков в газовой хроматографии возможно появление отрицательных или больших 100 % значений  $N$ . При этом данный вариант метода следует считать непригодным для количественных определений и использовать более сложную последовательность операций хроматографического анализа и алгоритм вычислений (см. далее).

Соответствующей перестановкой в массиве исходных данных аналогичным способом можно рассчитать концентрации веществ в сравнительном образце 2.

### Инструкция к прг. 68

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:*  $\rho_1 \uparrow q_1$  С/П  $\rho_2 \uparrow q_2$  С/П 11  $P_{11} \uparrow \delta P_{11}$  С/П 12  $P_{12} \uparrow \delta P_{12}$  С/П 21  $P_{21} \uparrow \delta P_{21}$  С/П 22  $P_{22} \uparrow \delta P_{22}$

*Вычисления по программе:* С/П  $N_{11}$  С/П  $N_{12}$  С/П  $\Delta N_{11}$  С/П  $\delta N_{11}$  С/П  $\delta N_{12}$

**Контрольный пример.**  $\rho_1 = 0,9807$ ,  $q_1 = 2$  мкл,  $\rho_2 = 0,9754$ ,  $q_2 = 2$ ,  $P_{11} = 3550$  (3,5 %),  $P_{12} = 93\,620$  (1,7 %),  $P_{21} = 10\,470$  (2,2 %),  $P_{22} = 86\,030$  (1,6 %).

**Ответ:**  $N_{11} = 3,7268178$  %,  $N_{12} = 96,27318$  %,  $\Delta N_{11} = 3,1276389$  %,  $\delta N_{11} = 83,922506$  % от  $N_{11}$ ,  $\delta N_{12} = 3,2487125$  % от  $N_{12}$ . Содержание неидентифицированных компонентов в образце  $3,7 \pm 3,1$  % и  $96,3 \pm 3,1$  %.

**Программа 68. Количественный анализ  
двухкомпонентной смеси неизвестных веществ**

00	X	12	18	2	02	36	ИПЗ	63	54	ИП5	65	72	ИПА	6—
01	С/П	50	19	1	01	37	ИП1	61	55	Fx <sup>2</sup>	22	73	Fx <sup>2</sup>	22
02	X	12	20	С/П	50	38	÷	13	56	ИП7	67	74	X	12
03	XУ	14	21	П7	47	39	П1	41	57	Fx <sup>2</sup>	22	75	+	10
04	÷	13	22	XУ	14	40	—	11	58	+	10	76	F√	21
05	П0	40	23	ПЗ	43	41	ПС	4С	59	ИП1	61	77	ИПС	6С
06	1	01	24	2	02	42	÷	13	60	Fx <sup>2</sup>	22	78	Fx <sup>2</sup>	22
07	1	01	25	2	02	43	П2	42	61	X	12	79	÷	13
08	С/П	50	26	С/П	50	44	2	02	62	ИП6	66	80	П4	44
09	П5	45	27	П8	48	45	F10 <sup>x</sup>	15	63	Fx <sup>2</sup>	22	81	С/П	50
10	XУ	14	28	XУ	14	46	П9	49	64	ИП8	68	82	ИП2	62
11	П1	41	29	ИП2	62	47	X	12	65	Fx <sup>2</sup>	22	83	÷	13
12	1	01	80	÷	13	48	С/П	50	66	+	10	84	С/П	50
13	2	02	31	ПА	4—	49	FBx	0	67	ИПВ	6L	85	ИП4	64
14	С/П	50	32	ИП0	60	50	—	11	68	ИПС	6С	86	ИПЗ	63
15	П6	46	33	—	11	51	/—/	0L	69	—	11	87	÷	13
16	XУ	14	34	ПВ	4L	52	ПЗ	43	70	Fx <sup>2</sup>	22	88	ИП9	69
17	П2	42	35	ИПА	6—	53	С/П	50	71	X	12	89	X	12
												90	С/П	50

При содержании одного из неизвестных компонентов в исходном образце менее 5 % изложенный метод приводит к грубым ошибкам и большим погрешностям результатов (см. пример). Поэтому при количественном определении следов неидентифицированных соединений в двухкомпонентных образцах должны применяться более надежная процедура анализа и алгоритм вычислений. Как и в предыдущем случае, помимо исходного образца 1 с содержанием  $X$  примеси требуется обогащенный образец 2 с содержанием определяемой примеси  $N \geq 5-10\%$  по массе. Метод анализа основан на определении массовой доли основного компонента в образце 2 по данным анализа обоих образцов с произвольным внутренним стандартом (при этом пренебрегают содержанием примеси  $X$  в исходном препарате). Далее используют метод абсолютной градуировки для определения содержания  $X$  примеси в исходном образце, для чего определяют абсолютные площади пиков этого компонента в двух образцах.

$$X = \gamma \frac{\rho_2 q_2}{\rho_1 q_1} \frac{NQ_1}{Q_2}.$$

Здесь  $\gamma$  — коэффициент пересчета чувствительности хроматографа при анализе образцов 1 и 2 на разных шкалах электрометра;  $\rho_1, \rho_2$  — плотности анализируемых растворов;  $q_1, q_2$  — дозируемые количества, мкл;  $Q_1, Q_2$  — нормируемые параметры хроматографических пиков определяемой примеси в исходном и обогащенном образцах.

Значение  $N$  можно определить из данных для обогащенного раствора:

$$N = 1 - \frac{f P_2 m_{\text{ст } 2}}{P_{\text{ст } 2} m_2}.$$

Здесь  $f$  — нормировочный множитель для основного компонента по выбранному внутреннему стандарту;  $m_2$ ,  $m_{\text{ст } 2}$  — количества анализируемого раствора и введенного в него стандарта;  $P_2$  и  $P_{\text{ст } 2}$  — параметры хроматографических пиков.

Нормировочный множитель  $f$  в свою очередь определяется по данным для исходного образца:

$$f = \frac{m_1 P_{\text{ст } 1} (1 - X)}{m_{\text{ст } 1} P_1}.$$

Здесь  $m_1$ ,  $m_{\text{ст } 1}$  — количества исходного раствора и введенного в него стандарта;  $P_1$  и  $P_{\text{ст } 1}$  — параметры соответствующих пиков.

Множителем  $(1 - X)$  при малом  $X$  можно пренебречь, учитывая его вклад лишь при оценке погрешности конечного результата. Окончательно получаем выражение для расчета массовой доли неидентифицированной примеси  $X$  по данным для исходного и обогащенного образцов:

$$X = \gamma \frac{\rho_2 q_2}{\rho_1 q_1} \frac{Q_1}{Q_2} \left( 1 - \frac{m_1 P_{\text{ст } 1} P_2 m_{\text{ст } 2}}{m_{\text{ст } 1} P_1 P_{\text{ст } 2} m_2} \right).$$

Для оценки погрешности этой величины в предположении о малости вкладов параметров  $\gamma$ ,  $\rho_i$  и  $q_i$  используют соотношение:

$$\delta X = \sqrt{\delta Q_1^2 + \delta Q_2^2 + \left( \frac{1 - N}{N} \right)^2 (\delta P_1^2 + \delta P_2^2 + \delta P_{\text{ст } 1}^2 + \delta P_{\text{ст } 2}^2 + X^2)}.$$

Из этого выражения следует весьма важный практический вывод о необходимой степени обогащения исходного образца определяемой примесью для ее определения с требуемой погрешностью:

$$N_{\text{мин}} = \frac{100}{1 + \sqrt{\frac{\delta X^2 - \delta Q_1^2 - \delta Q_2^2}{\delta P_1^2 + \delta P_2^2 + \delta P_{\text{ст } 1}^2 + \delta P_{\text{ст } 2}^2}}}.$$

Таким образом, при требуемой точности анализа  $\delta X = 50\%$  и воспроизводимости определения всех хроматографических параметров  $\delta Q \approx \delta P \approx 2\%$  получаем  $N_{\text{мин}} \approx 7,4\%$ . Следовательно, при исходном содержании примеси  $X \approx 0,1\%$  требуемая степень обогащения должна составлять не менее  $N/X \approx 75$ .

**Программа 69. Количественный анализ  
следов неидентифицированных соединений  
в двухкомпонентных образцах**

00	×	12	18	П2	42	36	×	12	54	С/П	50	72	1	01
01	С/П	50	19	F,	25	37	F1/x	23	55	ИП9	69	73	—	11
02	×	12	20	÷	13	38	ИПА	6—	56	÷	13	74	Fx <sup>2</sup>	22
03	÷	13	21	ПВ	4L	39	×	12	57	Fx <sup>2</sup>	22	75	×	12
04	F1/x	23	22	С/П	50	40	/—/	0L	58	ИП6	66	76	ИП2	62
05	С/П	50	23	П3	43	41	1	01	59	Fx <sup>2</sup>	22	77	Fx <sup>2</sup>	22
06	÷	13	24	ХУ	14	42	+	10	60	+	10	78	+	10
07	Π0	40	25	С/П	50	43	ΠС	4С	61	ИП6	65	79	ИП1	61
08	С/П	50	26	Π4	44	44	2	02	62	Fx <sup>2</sup>	22	80	Fx <sup>2</sup>	22
09	÷	13	27	F,	25	45	F10 <sup>x</sup>	15	63	+	10	81	+	10
10	С/П	50	28	÷	13	46	Π9	49	64	ИП4	64	82	F√	21
11	÷	13	29	С/П	50	47	×	12	65	Fx <sup>2</sup>	22	83	С/П	50
12	÷	13	30	Π5	45	48	С/П	50	66	+	10	84	ИПД	6Г
13	ПА	4—	31	F,	25	49	ИПВ	6L	67	ИП3	63	85	×	12
14	С/П	50	32	÷	13	50	×	12	68	Fx <sup>2</sup>	22	86	ИП9	69
15	Π1	41	33	С/П	50	51	ИΠ0	60	69	+	10	87	÷	13
16	ХУ	14	34	Π6	46	52	×	12	70	ИΠС	6С	88	С/П	50
17	С/П	50	35	F,	25	53	ΠД	4Г	71	F1/x	23			

### Инструкция к прг. 69

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:*  $\rho_1 \uparrow q_1$  С/П  $\rho_2 \uparrow q_2$  С/П  $\gamma$  С/П  $m_1 \uparrow m_{ст1}$  С/П  $m_2 \uparrow m_{ст2}$  С/П  $Q_1 \uparrow \delta Q_1$  С/П  $Q_2 \uparrow \delta Q_2$  С/П  $P_1 \uparrow \delta P_1$  С/П  $P_{ст1} \uparrow \delta P_{ст1}$  С/П  $P_2 \uparrow \delta P_2$  С/П  $P_{ст2} \uparrow \delta P_{ст2}$

*Вычисления по программе:* С/П  $N$  С/П  $X$  С/П  $\delta X$  С/П  $\Delta X$

**Контрольный пример.**  $\rho_1 = 0,879$ ,  $q_1 = 2$  мкл,  $\rho_2 = 0,855$ ,  $q_2 = 2$ ,  $\gamma = 100$ ,  $m_1 = 0,8391$ ,  $m_{ст1} = 0,9139$ ,  $m_2 = 0,8632$ ,  $m_{ст2} = 0,7888$ ,  $Q_1 = 23\,750$  (2,1 %),  $Q_2 = 27\,790$  (2,3 %),  $P_1 = 54\,840$  (1,9 %),  $P_{ст1} = 57\,730$  (1,8 %),  $P_2 = 97\,360$  (1,5 %),  $P_{ст2} = 97\,740$  (1,4 %).

**Ответ:**  $N = 12,02022$ ,  $X = 9,9922835 \cdot 10^{-2}$  %,  $\delta X = 24,539977$  % от  $X$ ,  $\Delta X = 2,4521041 \cdot 10^{-2}$  %.

Охарактеризованный метод количественного анализа следов неидентифицированных соединений в двухкомпонентных образцах может быть распространен на весь интервал концентраций, если в окончательном уравнении для определения  $X$  не пренебрегать множителем  $(1 - X)$  в правой части. Тогда для определения массовой доли 1-го компонента в исходном образце  $N_{11}$  получаем следующее соотношение:

$$N_{11} = k_1 (1 - k_2 (1 - N_{11})),$$

решая которое относительно  $N_{11}$ , получаем:

$$N_{11} = \frac{k_1 (1 - k_2)}{1 - k_1 k_2} = \frac{k_2 - 1}{k_2 - 1/k_1},$$

где

$$k_1 = \gamma \frac{\rho_2 q_2}{\rho_1 q_1} \frac{Q_1}{Q_2}, \quad k_2 = \frac{m_1 P_{ст1} P_2 m_{ст2}}{m_{ст1} P_1 P_{ст2} m_2}.$$

Обозначения в формулах и способ определения всех параметров в ходе анализа соответствуют описанию предыдущего алгоритма и программы.

Оценка погрешности определения  $N_{11}$  следует из соотношения:

$$\delta N_{11} = \frac{1}{(1 - k_1 k_2)} \sqrt{\delta k_1^2 + \left[ \frac{k_2(1 - k_1)}{(1 - k_2)} \delta k_2 \right]^2},$$

где  $\delta k_1^2 = \delta Q_1^2 + \delta Q_2^2$ ;  $\delta k_2^2 = \delta P_1^2 + \delta P_2^2 + \delta P_{ст1}^2 + \delta P_{ст2}^2$ .

При малых содержаниях ( $N_{11} < 1\%$ ) результаты определения этой величины и оценки ее погрешности данным способом практически совпадают с результатами, полученными по программе 69. В области же высоких содержаний ( $N_{11} > 10\%$ ) точность в этом случае существенно выше, чем при расчетах по программе 68.

**Программа 70. Количественный анализ двухкомпонентных смесей неизвестных веществ во всем интервале концентраций**

00	↑	0Е	19	ИП1	61	38	С/П	50	57	—	11	76	÷	13
01	С/П	50	20	+	10	39	$Fx^2$	22	58	ИП3	63	77	$Fx^2$	22
02	÷	13	21	П1	41	40	ИП2	62	59	ИП0	60	78	ИП2	62
03	$F1/x$	23	22	F,	25	41	+	10	60	$F1/x$	23	79	×	12
04	С/П	50	23	÷	13	42	П2	42	61	—	11	80	ИП1	61
05	÷	13	24	ИП0	60	43	F,	25	62	÷	13	81	+	10
06	П0	40	25	×	12	44	÷	13	63	П4	44	82	$F\sqrt{\phantom{x}}$	21
07	С/П	50	26	П0	40	45	С/П	50	64	2	02	83	1	01
08	÷	13	27	С/П	50	46	$Fx^2$	22	65	$F10^x$	15	84	ИП0	60
09	С/П	50	28	$Fx^2$	22	47	ИП2	62	66	×	12	85	ИП3	63
10	÷	13	29	П2	42	48	+	10	67	С/П	50	86	×	12
11	÷	13	30	ХУ	14	49	П2	42	68	ИП0	60	87	—	11
12	ПА	4—	31	С/П	50	50	F,	25	69	1	01	88	÷	13
13	С/П	50	32	$Fx^2$	22	51	×	12	70	—	11	89	С/П	50
14	$Fx^2$	22	33	ИП2	62	52	$F1/x$	23	71	ИП3	63	90	ИП4	64
15	П1	41	34	+	10	53	ИПА	6—	72	×	12	91	×	12
16	ХУ	14	35	П2	42	54	×	12	73	ИП3	63	92	С/П	50
17	С/П	50	36	F,	25	55	П3	43	74	1	01			
18	$Fx^2$	22	37	÷	13	56	1	01	75	—	11			

**Инструкция к прг. 70**

Подготовка к работе: В/0

Ввод исходных данных:  $\rho_1 \uparrow q_1 \times \text{С/П}$   $\rho_2 \uparrow q_2 \times \text{С/П}$   $\gamma \text{ С/П}$   
 $m_1 \uparrow m_{ст1} \text{ С/П}$   $m_2 \uparrow m_{ст2} \text{ С/П}$   $Q_1 \uparrow \delta Q_1 \text{ С/П}$   $Q_2 \uparrow \delta Q_2 \text{ С/П}$   $P_1$   
 $\uparrow \delta P_1 \text{ С/П}$   $P_{ст1} \uparrow \delta P_{ст1} \text{ С/П}$   $P_2 \uparrow \delta P_2 \text{ С/П}$   $P_{ст2} \uparrow \delta P_{ст2}$   
 Вычисления по программе:  $\text{С/П } N_{11}$   $\text{С/П } \delta N_{11}$   $\text{С/П } \Delta N_{11}$

З а м е ч а н и е. После окончания расчетов можно дополнительно вычислить массовую долю определяемого компонента во втором (сравнительном) образце с помощью следующей последовательности команд:

ИП4 1 — ИП3  $\times 1 + 100 \times N_{12}$

**Контрольный пример.** Исходные данные для двух смесей неизвестных веществ:

	Образец 1	Образец 2 ( $\gamma=1$ )
$\rho$	1	1
$q$	1	1
$m$	2,4813	2,2888
$m_{\text{ст}}$	2,07375	2,1030
$Q(\delta Q)$	8 652 (4,18 %)	17 890 (3,78 %)
$P(\delta P)$	60 444 (1,58 %)	46 228 (1,12 %)
$P_{\text{ст}}(\delta P_{\text{ст}})$	55 089 (2,09 %)	56 493 (0,99 %)

Результаты вычислений:  $N_{11} = 14,431039\%$ ,  $\delta N_{11} = 15,011537\%$  от  $N_{11}$ ,  $\Delta N = 2,1663207\%$ .

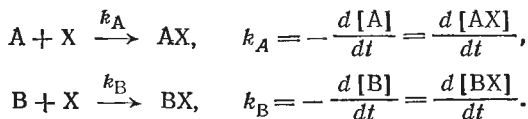
Перестановка столбцов данных местами дает соответствующие характеристики второго образца:  $N_{12} = 29,839492\%$ ,  $\delta N_{12} = 12,322557\%$  от  $N_{12}$ ,  $\Delta N_{12} = 3,6769884\%$ .

Окончательный результат имеет вид:

	Образец 1	Образец 2
Компонент 1	$14,4 \pm 2,2\%$	$29,8 \pm 3,7\%$
Компонент 2	$85,6 \pm 2,2\%$	$70,2 \pm 3,7\%$

## 6.12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Характеристика относительной реакционной способности двух соединений А и В (как правило, близких по структуре и имеющих одинаковые реакционные центры) при взаимодействии их с общим реагентом Х позволяет получать важную информацию о механизме данной реакции. Простейшей мерой относительной реакционной способности является относительная константа скорости  $k_{\text{отн}} = k_A/k_B$  [56].



Если степень превращения веществ А и В в ходе реакции невелика (т. е.  $[\text{AX}] \ll [\text{A}]_0$  и  $[\text{BX}] \ll [\text{B}]_0$ , где  $[\text{A}]_0$  и  $[\text{B}]_0$  — начальные концентрации) и практически не превышает 5—10 %, то можно принять

$$k_{\text{отн}} = \frac{[\text{AX}]}{[\text{BX}]} \bigg/ \frac{[\text{A}]_0}{[\text{B}]_0}.$$

В общем случае, когда молекулы А и В содержат несколько эквивалентных реакционных центров, в последнюю формулу необходимо ввести соответствующие статистические поправки  $n_A$  и  $n_B$ :

$$k_{\text{отн}} = \frac{[\text{AX}]/n_A}{[\text{BX}]/n_B} \bigg/ \frac{[\text{A}]_0}{[\text{B}]_0}.$$

Концентрации продуктов реакции  $[AX]$  и  $[BX]$  пропорциональны площадям  $S$  их пиков на хроматограмме реакционной смеси:

$$[AX] \sim f_{AX} S_{AX} / M_{AX}, \quad [BX] \sim f_{BX} S_{BX} / M_{BX}.$$

Здесь  $f_{AX}$  и  $f_{BX}$  — градуировочные коэффициенты этих соединений по отношению к некоторому стандарту (в качестве стандарта может быть выбрано одно из этих веществ);  $M$  — молекулярная масса соответствующего соединения.

Следует учесть, что градуировка хроматографа чаще всего проводится в массовых долях (%), а в кинетических уравнениях фигурируют молярные концентрации. Вместо начальных концентраций  $[A]_0$  и  $[B]_0$  удобнее задавать массы  $m$  исходных соединений, введенные в реакцию, поскольку:

$$[A]_0 \sim m_A^0 / M_A, \quad [B]_0 \sim m_B^0 / M_B.$$

Окончательно получаем:

$$k_{отн} = \frac{m_B^0}{m_A^0} \frac{f_{AX} S_{AX}}{f_{BX} S_{BX}} \frac{M_A M_{BX} n_B}{M_B M_{AX} n_A},$$

$$\delta k_{отн} = \sqrt{(\delta f_{AX})^2 + (\delta f_{BX})^2 + (\delta S_{AX})^2 + (\delta S_{BX})^2}.$$

Если известно, что исходные соединения  $A$  и  $B$  участвуют только в одной реакции с  $X$  и не вступают в параллельные процессы, то для оценки  $k_{отн}$  можно использовать данные о концентрациях одних лишь исходных соединений до начала реакции и после ее окончания. В этом случае желательно, чтобы степень превращения каждого из соединений составляла более 50 %.

$$k_{отн} = \frac{\partial [A]}{\partial t} \bigg| \frac{\partial [B]}{\partial t} = \frac{\ln [A]_0 - \ln [A]}{\ln [B]_0 - \ln [B]}.$$

Переходя к площадям хроматографических пиков и вводя соответствующие статистические поправки, получаем:

$$k_{отн} = \frac{\ln S_A^0 - \ln S_A}{\ln S_B^0 - \ln S_B} \frac{n_B}{n_A},$$

$$\delta k_{отн} = \frac{1}{(\ln S_B^0 - \ln S_B)} \sqrt{(\delta S_A^0)^2 + (\delta S_A)^2 + (k_{отн} \delta S_B^0)^2 + (k_{отн} \delta S_B)^2}.$$

Приводимые две программы расчета  $k_{отн}$  соответствуют двум указанным вариантам метода. Во втором из них не требуется информации о нормировочных коэффициентах и молекулярных массах анализируемых соединений.

**Программа 71. Определение относительных констант скоростей химических реакций по продуктам взаимодействия с общим реагентом**

00	÷	13	13	1	01	26	C/П	50	39	C/П	50	52	+	10
01	C/П	50	14	C/П	50	27	П8	48	40	БП	51	53	F√	21
02	÷	13	15	П5	45	28	ХУ	14	41	23	23	54	C/П	50
03	÷	13	16	ХУ	14	29	F1/x	23	42	ИП5	65	55	ИП9	69
04	C/П	50	17	П1	41	30	ИП3	63	43	Fx <sup>2</sup>	22	56	×	12
05	÷	13	18	C/П	50	31	×	12	44	ИП6	66	57	2	02
06	÷	13	19	П6	46	32	ИП2	62	45	Fx <sup>2</sup>	22	58	F10*	15
07	C/П	50	20	ХУ	14	33	÷	13	46	+	10	59	÷	13
08	÷	13	21	П2	42	34	ИП1	61	47	ИП7	67	60	C/П	50
09	÷	13	22	C/П	50	35	×	12	48	Fx <sup>2</sup>	22	61	БП	51
10	П0	40	23	П7	47	36	ИП0	60	49	+	10	62	23	23
11	1	01	24	ХУ	14	37	×	12	50	ИП8	68			
12	1	01	25	П3	43	38	П9	49	51	Fx <sup>2</sup>	22			

**Инструкция к прг. 71**

*Подготовка к работе:* В/0

*Ввод исходных данных:*  $M_A \uparrow M_B$  C/П  $M_{AX} \uparrow M_{BX}$  C/П  $n_A \uparrow n_B$  C/П  $m_A^0 \uparrow m_B^0$  C/П  $f_{AX} \uparrow \delta f_{AX}$  C/П  $f_{BX} \uparrow \delta f_{BX}$  C/П  $\{S_{AX} \uparrow \delta S_{AX}$  C/П  $S_{BX} \uparrow \delta S_{BX}$

*Вычисления по программе:* C/П  $k_{отн}$  }  $\overrightarrow{\Pi \Gamma}$  C/П  $\delta k_{отн}$  C/П  $\Delta k_{отн}$  }

**Контрольный пример.** Расчет фактора парциальной скорости нитрования бензола (А) относительно *n*-положения в трет-бутилбензоле (В) по следующим данным (в порядке ввода):  $M_A=78$ ,  $M_B=134$ ,  $M_{AX}=123$ ,  $M_{BX}=179$ ,  $n_A=6$ ,  $n_B=1$ ,  $m_A^0=3,9$  г,  $m_B^0=6,8$  г,  $f_{AX}=1,25$  (1,7 %),  $f_{BX}=1,18$  (2,2 %),  $S_{AX}=11\,280$  (5,3 %),  $S_{BX}=132\,990$  (4,9 %).

*Ответ:*  $k_{отн}=2,2118154 \cdot 10^{-2}$ ,  $\delta k_{отн}=7,7349854$  %,  $\Delta k_{отн}=1,710836 \cdot 10^{-3}$ .

**Программа 72. Расчет относительных констант скоростей химических реакций по изменению концентрации исходных веществ**

00	÷	13	13	C/П	50	26	ИП3	63	39	ИП6	66	52	F√	21
01	П0	40	14	П7	47	27	÷	13	40	Fx <sup>2</sup>	22	53	ИП9	69
02	C/П	50	15	ХУ	14	28	F ln	18	41	+	10	54	÷	13
03	П5	45	16	П3	43	29	ИП9	69	42	ИП7	67	55	C/П	50
04	ХУ	14	17	C/П	50	30	÷	13	43	ИПА	6—	56	ИПА	6—
05	П1	41	18	П8	48	31	ИП0	60	44	×	12	57	×	12
06	C/П	50	19	ХУ	14	32	÷	13	45	Fx <sup>2</sup>	22	58	2	02
07	П6	46	20	ИП2	62	33	ПА	4—	46	+	10	59	F10*	15
08	ХУ	14	21	ХУ	14	34	C/П	50	47	ИП8	68	60	÷	13
09	П2	42	22	÷	13	35	БП	51	48	ИПА	6—	61	C/П	50
10	1	01	23	F ln	18	36	14	14	49	×	12	62	БП	51
11	1	01	24	П9	49	37	ИП5	65	50	Fx <sup>2</sup>	22	63	14	14
12	1	01	25	ИП1	61	38	Fx <sup>2</sup>	22	51	+	10			



## Инструкция к прг. 72

Подготовка к работе: В/0

Ввод исходных данных:  $n_A \uparrow n_B$  C/П  $S_A^0 \uparrow \delta S_A^0$  C/П  $S_B^0 \uparrow \delta S_B^0$   
C/П 111  $\{S_A \uparrow \delta S_A$  C/П  $S_B \uparrow \delta S_B$

Вычисления по программе: C/П  $k_{отн}\}$   $\overrightarrow{\text{ШГ}}$  C/П  $\delta k_{отн}$  C/П  $\Delta k_{отн}\}$

Контрольный пример. Исходные данные в порядке ввода:  $n_A = 2$ ,  $n_B = 1$ ,  $S_A^0 = 14\,280$  (4,1 %),  $S_B^0 = 22\,650$  (4,0 %),  $S_A = 10\,310$  (3,5 %),  $S_B = 5940$  (6,9 %).

Ответ:  $k_{отн} = 1,2168757 \cdot 10^{-1}$ ,  $\delta k_{отн} = 4,3369996$  %,  $\Delta k_{отн} = 5,2775894 \cdot 10^{-3}$ .

## 7. ПРОГРАММЫ ДЛЯ ПМК ВЫСОКОГО УРОВНЯ (ТІ-59)

Среди ПМК высокого уровня одним из наиболее широко распространенных является ПМК ТІ-59. В отечественной литературе имеется большое число математических программ [9], предназначенных для ТІ-59. Кроме того, в научной литературе можно найти программы для решения конкретных физико-химических задач. Одна из них, заимствованная из статьи [57], приведена ниже в несколько сокращенном виде (изъяты команды, относящиеся к работе принтера).

Программа, описывающая вычисление коэффициентов уравнения Антуана, фактически построена по алгоритму определения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  уравнения  $z_i = ax_i + by_i + c$  при наличии набора значений  $(x_i, y_i, z_i)$  и сходна с программой, приведенной в работе [8]. Ее возможно использовать и для других задач, например для расчета кинематических характеристик: порядка реакции, энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса [58].

Приведенные ниже программы расчета констант скоростей двустадийной последовательной реакции и вычисления интеграла Редлиха — Кистера интересны тем, что, во-первых, они используют программы, находящиеся в библиотеке программ пользователя МЛ-1, и, во-вторых, при их работе не требуется запись промежуточных результатов. В ряде случаев можно наблюдать за изменением значений искомых величин по мере увеличения массива обрабатываемых данных. Отказ в выполнении задачи (например, если корни квадратного уравнения оказываются комплексными) сигнализируется миганием чисел на экране.

### 7.1. ВЫЧИСЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ АНТУАНА

Комментарии по применению уравнения Антуана см. в разд. 2.2.

**Программа 73. Расчет коэффициентов  
уравнения Антуана**

А	К	Ком	А	К	Ком	А	К	Ком	А	К	Ком	А	К	Ком
000	42	STO	047	95	=	094	42	STO	141	55	÷	188	95	=
001	00	0	048	42	STO	095	00	0	142	43	RCL	189	42	STO
002	32	$x \rightleftharpoons t$	049	02	2	096	43	RCL	143	05	5	190	13	13
003	25	CLR	050	43	RCL	097	07	7	144	95	=	191	91	R/S
004	91	R/S	051	03	3	098	75	—	145	94	+/-	192	43	RCL
005	42	STO	052	75	—	099	43	RCL	146	75	—	193	10	10
006	10	10	053	53	(	100	04	4	147	43	RCL	194	91	R/S
007	78	$\Sigma +$	054	43	RCL	101	65	×	148	04	4	195	76	Lbl
008	25	CLR	055	01	1	102	43	RCL	149	65	×	196	12	B
009	43	RCL	056	75	—	103	08	8	150	43	RCL	197	32	$x \rightleftharpoons t$
010	12	12	057	43	RCL	104	75	—	151	10	10	198	43	RCL
011	44	SUM	058	06	6	105	43	RCL	152	95	=	199	00	0
012	07	7	059	65	×	106	00	0	153	42	STO	200	75	—
013	65	×	060	43	RCL	107	65	×	154	11	11	201	43	RCL
014	32	$x \rightleftharpoons t$	061	04	4	108	43	RCL	155	91	R/S	202	13	13
015	43	RCL	062	54	)	109	01	1	156	76	Lbl	203	55	÷
016	00	0	063	42	STO	110	55	÷	157	14	D	204	53	(
017	95	=	064	01	1	111	43	RCL	158	28	log	205	32	$x \rightleftharpoons t$
018	44	SUM	065	33	$x^2$	112	02	2	159	35	1/x	206	75	—
019	08	8	066	55	÷	113	95	=	160	61	GTO	207	43	RCL
020	32	$x \rightleftharpoons t$	067	43	RCL	114	55	÷	161	00	0	208	10	10
021	65	×	068	02	2	115	43	RCL	162	00	0	209	54	)
022	43	RCL	069	75	—	116	03	3	163	76	Lbl	210	95	=
023	10	10	070	43	RCL	117	95	=	164	15	E	211	22	INV
024	95	=	071	04	4	118	42	STO	165	42	STO	212	28	log
025	44	SUM	072	65	×	119	10	10	166	12	12	213	91	R/S
026	09	9	073	53	(	120	43	RCL	167	65	×	214	76	Lbl
027	43	RCL	074	43	RCL	121	00	0	168	43	RCL	215	13	C
028	03	3	075	04	4	122	75	—	169	00	0	216	28	log
029	91	R/S	076	55	÷	123	43	RCL	170	95	=	217	32	$x \rightleftharpoons t$
030	76	Lbl	077	43	RCL	124	10	10	171	61	GTO	218	43	RCL
031	16	A'	078	05	5	125	65	×	172	00	0	219	13	13
032	43	RCL	079	54	)	126	43	RCL	173	05	5	220	55	÷
033	02	2	080	42	STO	127	01	1	174	76	Lbl	221	53	(
034	75	—	081	04	4	128	95	=	175	11	A	222	43	RCL
035	43	RCL	082	95	=	129	55	÷	176	43	RCL	223	00	0
036	06	6	083	42	STO	130	43	RCL	177	00	0	224	75	—
037	65	×	084	03	3	131	02	2	178	91	R/S	225	32	$x \rightleftharpoons t$
038	53	(	085	43	RCL	132	95	=	179	43	RCL	226	54	)
039	43	RCL	086	09	9	133	42	STO	180	10	10	227	85	+
040	06	6	087	75	—	134	00	0	181	94	+/-	228	43	RCL
041	55	÷	088	43	RCL	135	65	×	182	65	×	229	10	10
042	43	RCL	089	06	6	136	43	RCL	183	43	RCL	230	95	=
043	05	5	090	65	×	137	06	6	184	00	0	231	91	R/S
044	54	)	091	43	RCL	138	75	—	185	75	—			
045	42	STO	092	08	8	139	43	RCL	186	43	RCL			
046	06	6	093	95	=	140	08	8	187	11	11			

**Примечание.** Названия столбцов: А—адрес; К—код команды; Ком—команда. Далее для аналогичных программ, содержащихся в этом разделе, названия столбцов будут опущены.

## Инструкция к прг. 73

Подготовка к работе и ввод исходных данных:  $\{P_i D t_i E\}$

Пуск программы и результаты:

1) для расчета  $A$ ,  $B$  и  $C$ :

$$A' a A A R/S B R/S - C$$

2) расчет  $P_i(t_i)$  или  $t_i(P_i)$  после нахождения  $A$ ,  $B$  и  $C$ ;

$t_i$  в  $P_i$  или  $P_i$  в  $t_i$  соответственно

Промежуточные параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  и константа  $B$  находятся соответственно в регистрах 11, 00, 10 и 13.

Контрольный пример (тот же, что и в разд. 2.2).

Результаты расчета:  $a = 355,9784015$ ,  $b = A = 8,048143478$ ,  $c = -C = -240,1091456$ ,  $B = 1576,454453$ ; для первых трех точек:

Экспериментальные значения		Расчетные значения	
$P$	$t$	$P$	$t$
399,3	49 4	400,7531782	49,31614439
345,5	45,9	343 7488305	46,01455649
303,3	43,1	303,2122761	43,10639198

## 7.2. КОРРЕЛЯЦИЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ДАННЫХ О СОСТАВАХ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ЖИДКОЙ И ИДЕАЛЬНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ И РАСЧЕТ ИНТЕГРАЛА РЕДЛИХА — КИСТЕРА

При изотермических условиях ( $T = \text{const}$ ) молярные доли компонента 1 в растворе  $x_1$  и в идеальной газовой фазе  $y_1$  связаны с давлением пара  $P$  известным термодинамическим соотношением [33]:

$$\varphi = \frac{d \ln P}{d y_1} = (1 - (x_1/y_1))/(1 - y_1). \quad (1)$$

Оно может быть преобразовано к следующему виду:

$$x_1/y_1 = 1 - \varphi (1 - y_1). \quad (2)$$

Составы сосуществующих фаз связаны с относительной летучестью  $\alpha_{ij}$  известным тождеством:

$$x_1/y_1 = x_1 + \alpha_{21} (1 - x_1), \quad (3)$$

где

$$\alpha_{21} = x_1 (1 - y_1)/[y_1 (1 - x_1)] = 1/\alpha_{12}. \quad (4)$$

Из выражения (2) — (4) следует:

$$\alpha_{12} = (1 + y_1 \varphi)/[1 - \varphi (1 - y_1)]. \quad (5)$$

Проверка данных о равновесии жидкость — пар на термодинамическую согласованность часто оценивается значением инте-

графа Редлиха — Кистера ( $I_{PK}$ ), который может быть представлен в виде:

$$I_{PK} = \int_0^1 (\ln \alpha_{12} + \ln (P_2^0/P_1^0)) dx_1. \quad (6)$$

Здесь  $P_1^0$  и  $P_2^0$  — давления пара чистых компонентов 1 и 2 соответственно при температуре кипения  $T$ .

Заметное отличие от нуля интеграла  $I_{PK}$  ставит под сомнение достоверность исследуемых экспериментальных данных. Используя соотношения (1) — (5), перепишем (6) в виде, удобном для вычислений:

$$\begin{aligned} I_{PK} &= \int_0^1 \left( \ln \frac{1 + y_1 \varphi}{1 - \varphi(1 - y_1)} + \ln \frac{P_2^0}{P_1^0} \right) \frac{dx_1}{dy_1} dy_1 = \\ &= \int_0^1 \left( \ln \frac{1 + y_1 \varphi}{1 - \varphi(1 - y_1)} + \ln \frac{P_2^0}{P_1^0} \right) \left[ 1 + y_1 \varphi - (1 - y_1) \left( \varphi + y_1 \frac{d\varphi}{dy_1} \right) \right] dy_1. \end{aligned} \quad (7)$$

При наличии  $N$  экспериментальных значений  $(x_1, y_1)$  можно проверить существование линейной корреляции между  $\varphi = [1 - (x_1/y_1)]/(1 - y_1)$  и  $y_1$ :

$$\varphi = b_0 + b_1 y_1. \quad (8)$$

Здесь  $b_0$  и  $b_1$  — коэффициенты линейной зависимости, определяемые при  $N > 2$  методом наименьших квадратов.

Если значение коэффициента корреляции  $r$  не менее 0,9, зависимость (8) можно использовать для вычисления интеграла Редлиха — Кистера по формуле (7). В противном случае вместо линейной зависимости (8) можно использовать полином соответствующей степени, однако эти случаи здесь рассматриваться не будут.

Программа 74 позволяет по данным  $N$  экспериментальных значений  $(x_1, y_1)$  определить коэффициенты  $b_0, b_1, r$  и рассчитать интеграл  $I_{PK}$ . При этом введены следующие обозначения: величину  $\alpha_{21}$ , вычисленную по соотношению (4), будем обозначать  $\alpha_{21}^{\text{эксп}}$ , а рассчитанную по соотношениям (5) и (8) —  $\alpha_{21}^{\text{расч}}$ .

Если значение интеграла Редлиха — Кистера близко к нулю, можно исследовать согласованность данных о составах сосуществующих фаз с данными о давлении пара. Для этого, используя соотношения (1) и (8), будем иметь зависимость:

$$P = P_2^0 \exp(b_0 y_1 + b_1 y_1^2/2) \quad (9)$$

определяющую расчетное значение давления пара  $P$  по значению молярной доли первого компонента в газовой фазе.

**Программа 74. Корреляция данных  
о равновесии жидкость — пар в бинарной системе  
и расчет интеграла Редлиха — Кистера**

000	76	Lbl	035	01	1	070	85	+	105	53	(	140	20	20
001	14	D	036	75	—	071	43	RCL	106	43	RCL	141	54	)
002	42	STO	037	43	RCL	072	19	19	107	10	10	142	95	=
003	10	10	038	11	11	073	65	×	108	75	—	143	65	×
004	91	R/S	039	54	)	074	43	RCL	109	01	1	144	43	RCL
005	76	Lbl	040	95	=	075	10	10	110	54	)	145	16	16
006	15	E	041	42	STO	076	54	)	111	54	)	146	95	=
007	42	STO	042	12	12	077	95	=	112	42	STO	147	92	ISBR
008	11	11	043	91	R/S	078	91	R/S	113	21	21	148	76	Lbl
009	55	÷	044	76	Lbl	079	76	Lbl	114	95	=	149	11	A
010	43	RCL	045	13	C	080	16	A'	115	23	ln x	150	42	STO
011	10	10	046	43	RCL	081	42	STO	116	85	+	151	10	10
012	95	=	047	13	13	082	10	10	117	43	RCL	152	65	×
013	42	STO	048	85	+	083	65	×	118	17	17	153	43	RCL
014	18	18	049	43	RCL	084	43	RCL	119	95	=	154	13	13
015	75	—	050	14	14	085	14	14	120	42	STO	155	85	+
016	01	1	051	65	×	086	85	+	121	16	16	156	43	RCL
017	95	=	052	43	RCL	087	43	RCL	122	43	RCL	157	14	14
018	55	÷	053	10	10	088	13	13	123	21	21	158	65	×
019	53	(	054	95	=	089	95	=	124	75	—	159	43	RCL
020	43	RCL	055	42	STO	090	42	STO	125	43	RCL	160	10	10
021	10	10	056	19	19	091	20	20	126	10	10	161	65	×
022	75	—	057	65	×	092	65	×	127	65	×	162	43	RCL
023	01	1	058	53	(	093	43	RCL	128	53	(	163	10	10
024	54	)	059	43	RCL	094	10	10	129	53	(	164	55	÷
025	95	=	060	10	10	095	85	+	130	01	1	165	02	2
026	91	R/S	061	75	—	096	01	1	131	75	—	166	95	=
027	43	RCL	062	01	1	097	95	=	132	43	RCL	167	22	INV
028	18	18	063	54	)	098	55	÷	133	10	10	168	23	ln x
029	75	—	064	85	+	099	53	(	134	54	)	169	65	×
030	43	RCL	065	01	1	100	01	1	135	65	×	170	43	RCL
031	11	11	066	95	=	101	85	+	136	43	RCL	171	22	22
032	95	=	067	55	÷	102	43	RCL	137	14	14	172	95	=
033	55	÷	068	53	(	103	20	20	138	75	—	173	91	R/S
034	53	(	069	01	1	104	65	×	139	43	RCL			

### Инструкция к прг. 74

*Подготовка к работе и ввод исходных данных:*

Pgm 1 SBR CLR  $\{y_{1i} D x \rightleftharpoons t x_{1i} E \Sigma + \}$

*Пуск программы и результаты:*

1) вычисление параметров  $b_0$ ,  $b_1$  и коэффициента корреляции  $r$ :

Op 12  $b_0$  STO 13  $x \rightleftharpoons t b_1$  STO 14 Op 13  $r$

2) вычисление  $\alpha_{21}^{\text{экср}}$ ,  $\alpha_{21}^{\text{расч}}$  и  $P$  по формуле (9):

RST  $y_1 D x_1 E R/S \alpha_{21}^{\text{экср}} C \alpha_{21}^{\text{расч}} P_2^0$  STO 22  $y_1 A P$

3) расчет интеграла Редлиха — Кистера ( $I_{PK}$ ):

$P_2^0 \div P_1^0 = \ln x$  STO 17 Pgm 09 0 A 1 B  $n_{\text{четное}}$  C D  $I_{PK}$

Контрольный пример \*. Бензол(1) — циклогексан(2);  $T = 313,15 \text{ K}$ .

Экспериментальные данные

Расчетные данные

$x_1$	$y_1$	$P, \text{ Па}$	$\alpha_{21}^{\text{эксп}}$	$\alpha_{21}^{\text{расчет}}$	$P, \text{ Па}$
0	0	24 738	—	0,477579928	24 738
0,2423	0,2852	26 418	0,801477158	0,7979156869	27 478,86848
0,3791	0,4023	27 192	0,9071212649	0,9150164389	27 969,78701
0,4510	0,4591	27 362	0,967829964	0,9736664715	28 061,00491
0,5496	0,5335	27 424	1,067002818	1,055268863	28 032,8032
0,5641	0,5468	27 354	1,0725823	1,070677868	28 010,11898
0,6424	0,6094	27 284	1,151430717	1,147870874	27 832,10391
0,7327	0,6867	26 964	1,250606208	1,257931628	27 453,08064
1	1	24 370	—	2,259586442	24 308,59494

$$b_0 = 0,522420072;$$

$$b_1 = -1,079861212;$$

$$r = -0,9988641153;$$

$$I_{PK} (n=8) = -0,0024996071.$$

### 7.3. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ТИПА $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

Соответствующие комментарии находятся в разд. 5.7.

Программа 75. Расчет констант скоростей  $k_1$  и  $k_2$   
по степеням превращения через одинаковые интервалы времени

000	42	STO	030	11	11	060	14	D	090	01	1	120	43	RCL
001	10	10	031	42	STO	061	02	2	091	18	C'	121	20	20
002	36	Pgm	032	10	10	062	42	STO	092	94	+/-	122	55	÷
003	01	01	033	43	RCL	063	19	19	093	76	Lbl	123	43	RCL
004	71	SBR	034	12	12	064	86	STF	094	18	C'	124	19	19
005	25	CLR	035	42	STO	065	01	1	095	75	—	125	95	=
006	91	R/S	036	11	11	066	61	GTO	096	43	RCL	126	91	R/S
007	42	STO	037	43	RCL	067	16	A'	097	17	17	127	76	Lbl
008	11	11	038	13	13	068	76	Lbl	098	95	=	128	44	SUM
009	91	R/S	039	78	$\sum$ +	069	15	E	099	55	÷	129	43	RCL
010	76	Lbl	040	25	CLR	070	22	INV	100	43	RCL	130	31	31
011	11	A	041	91	R/S	071	86	STF	101	19	19	131	55	÷
012	42	STO	042	76	Lbl	072	01	1	102	95	=	132	43	RCL
013	12	12	043	12	B	073	76	Lbl	103	91	R/S	133	32	32
014	43	RCL	044	69	Op	074	16	A'	104	00	0	134	95	=
015	11	11	045	12	12	075	43	RCL	105	91	R/S	135	23	$\ln x$
016	55	÷	046	94	+/-	076	17	17	106	76	Lbl	136	55	÷
017	43	RCL	047	42	STO	077	33	$x^2$	107	17	B'	137	53	(
018	10	10	048	18	18	078	75	—	108	34	$\sqrt{x}$	138	43	RCL
019	95	=	049	32	$x \rightleftharpoons t$	079	04	4	109	42	STO	139	31	31
020	32	$x \rightleftharpoons t$	050	94	+/-	080	65	$\times$	110	20	20	140	75	—
021	43	RCL	051	42	STO	081	43	RCL	111	43	RCL	141	43	RCL
022	12	12	052	17	17	082	18	18	112	17	17	142	32	32
023	55	÷	053	91	R/S	083	95	=	113	94	+/-	143	54	)
024	43	RCL	054	76	Lbl	084	29	CP	114	55	÷	144	95	=
025	10	10	055	13	C	085	22	INV	115	43	RCL	145	91	R/S
026	95	=	056	69	Op	086	77	$x \geq t$	116	19	19			
027	42	STO	057	13	13	087	17	B'	117	95	=			
028	13	13	058	91	R/S	088	34	$\sqrt{x}$	118	91	R/S			
029	43	RCL	059	76	Lbl	089	87	IFF	119	25	CLR			

\* Indian J. Phys. 1971. V. 45. P. 241.

# Инструкция к прг. 75

Подготовка к работе и ввод исходных данных:  $i = 2, 3, \dots$

$$H(t) \text{ RST } R/S \ H(t + \tau) \text{ R/S } \{H(t + i\tau) \ A\}$$

Пуск программы и результат:  $B \ p \ x \rightleftharpoons t \ q \ C \ r \ D \ \lambda_1 \ E \ \lambda_2$

Замечания. 1) константы  $k_1$  и  $k_2$  рассчитывают по формуле  $k_i = -(1/\tau) \ln \lambda_i$ ; 2) для вычисления момента времени  $t^*$ , отвечающего наибольшему значению  $[B]$ , выполнить:  $k_1 \text{ STO } 31 \ k_2 \text{ STO } 32 \text{ SBR SUM } t^*$

Контрольные примеры (на с. 65). Результаты расчета:  $p = -1,267708486$ ,  $q = 0,3675696266$ ,  $r = 0,9999994202$ ,  $\lambda_1 = 0,8187909202$ ,  $\lambda_2 = 0,4489175656$ ,  $k_1 = 0,0499816286$ ,  $k_2 = 0,2002290009$ ,  $t^* = 9,236808503$ .

Для контрольного примера на с. 66 имеем:  $p = -1,311435615$ ,  $q = 0,3896979504$ ,  $r = 0,9885595522$ ,  $\lambda_1 = 0,8563864213$ ,  $\lambda_2 = 0,4550491936$ ,  $k_1 = 0,077516789$ ,  $k_2 = 0,3936748741$ ,  $t^* = 5,13993128$ .

Вычисление множителя  $C_1$  осуществляют по программе 76 методом наименьших квадратов (ср. с прг. 5). Программа позволяет также «восстанавливать» значения  $[B]$  для любого момента времени.

**Программа 76. Определение методом наименьших квадратов множителя  $C_1$  функции  $[B] = C_1[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$**

000	76	Lbl	025	01	1	050	22	INV	075	76	Lbl	100	00	0
001	11	A	026	43	RCL	051	49	Prd	076	15	E	101	65	×
002	43	RCL	027	03	3	052	00	0	077	65	×	102	53	(
003	10	10	028	33	$x^2$	053	43	RCL	078	32	$x \rightleftharpoons t$	103	53	(
004	32	$x \rightleftharpoons t$	029	44	SUM	054	00	0	079	43	RCL	104	43	RCL
005	43	RCL	030	02	2	055	91	R/S	080	11	11	105	10	10
006	11	11	031	43	RCL	056	76	Lbl	081	95	=	106	65	×
007	47	CMs	032	03	3	057	13	C	082	22	INV	107	43	RCL
008	42	STO	033	65	×	058	43	RCL	083	23	$\ln x$	108	13	13
009	11	11	034	43	RCL	059	02	2	084	32	$x \rightleftharpoons t$	109	54	)
010	32	$x \rightleftharpoons t$	035	06	6	060	75	—	085	65	×	110	22	INV
011	42	STO	036	95	=	061	43	RCL	086	43	RCL	111	23	$\ln x$
012	10	10	037	44	SUM	062	00	0	087	10	10	112	75	—
013	25	CLR	038	00	0	063	33	$x^2$	088	95	=	113	53	(
014	91	R/S	039	69	Op	064	65	×	089	22	INV	114	43	RCL
015	42	STO	040	24	24	065	43	RCL	090	23	$\ln x$	115	11	11
016	03	3	041	43	RCL	066	01	1	091	75	—	116	65	×
017	32	$x \rightleftharpoons t$	042	05	5	067	95	=	092	32	$x \rightleftharpoons t$	117	43	RCL
018	42	STO	043	61	GTO	068	55	÷	093	95	=	118	13	13
019	05	5	044	00	0	069	43	RCL	094	92	ISBR	119	54	)
020	15	E	045	14	14	070	04	4	095	76	Lbl	120	22	INV
021	42	STO	046	76	Lbl	071	95	=	096	10	E'	121	23	$\ln x$
022	06	6	047	12	B	072	42	STO	097	42	STO	122	54	)
023	33	$x^2$	048	43	RCL	073	01	1	098	13	13	123	95	=
024	44	SUM	049	01	1	074	91	R/S	099	43	RCL	124	91	R/S

## Инструкция к прг. 76

Подготовка к работе:  $k_1 +/ - STO 10$   $k_2 +/ - STO 11$  A

Ввод исходных данных:  $\{t_i \ x \rightleftharpoons t \ [B](t_i) \ R/S\}$

Пуск программы и результат: В  $C_1$  ((RCL 00)) С  $\sigma^2$  ((RCL 01))

Здесь  $\sigma^2$  — дисперсия значения  $C_1$ ; для расчета  $[B](t)$  поместить в регистры 00, 10 и 11 величины  $C_1$ ,  $k_1$  и  $k_2$  и выполнить команды:  $iE' [B] (t)$

Результаты вычисления для примера на с. 66:  $C_1 = 595,398904$ ,  $\sigma^2 = 304,0422974$ ; «восстановленные» значения  $[B]$ :

$t$	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
$[B]$	149	289	321	308	279	246	214	184	159	136	117

(Приведены округленные до целых чисел значения  $[B]$ .)

### 7.4. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА БИНАРНОГО РАСТВОРА ПРИ ЗАДАННЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ И ДАВЛЕНИЯ ПАРА ПО УРАВНЕНИЯМ МАРГУЛЕСА И РЕНОНА (NRTL)

Как известно, для расчета давления пара  $P$  бинарного раствора необходимо располагать значениями коэффициентов активностей  $\gamma_i$  компонентов, давлениями паров  $P_i^0$  индивидуальных веществ и, конечно, молярной долей  $x$  компонента в растворе:

$$P = P_1^0 x_1 \gamma_1 + P_2^0 (1 - x_1) \gamma_2$$

Для расчета коэффициентов активности компонентов широко используют уравнения Маргулеса:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= (1 - x_1)^2 [A_{12} + 2x_1 (A_{21} - A_{12})], \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 [A_{21} + 2(1 - x_1) (A_{12} - A_{21})] \end{aligned} \quad (1)$$

(где  $A_{12}$  и  $A_{21}$  — константы уравнения Маргулеса) или уравнения Ренона (NRTL):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= (1 - x_1)^2 [\tau_{21} p (r + \tau_{12}) s], \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 [\tau_{12} q (s + \tau_{21}) p], \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $\tau_{12} = A_{12}/(RT)$ ;  $\tau_{21} = A_{21}/(RT)$ ;  $r = p/[x_1 + (1 - x_1)p]^2$ ;  $s = q/(1 - x_1 + x_1 q)^2$ ;  $p = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})$ ;  $q = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})$ ;  $\alpha_{12}$ ,  $A_{12}$  и  $A_{21}$  — константы уравнения Ренона;  $R$  — универсальная газовая постоянная  $[1,987 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot ^\circ\text{C})]^*$ ;  $T$  — температура кипения,  $^\circ\text{C}$ .

Если известны коэффициенты уравнения Антуана для каждого из компонентов, то по приведенным выше уравнениям представляется возможным, если известны параметры, характеризующие концентрационную зависимость коэффициентов активности, рассчитать состав (молярную долю 1-го компонента  $x_1$ ) бинарного раствора. Именно это и позволяет программа 77.

\* Напомним, в системе СИ:  $R = 8,3143 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ .



Программа 77. Расчет равновесного состава бинарной смеси  
для известных значений давления пара и температуры кипения

000	29	CP	054	94	+/-	108	22	INV	162	95	=	216	43	RCL
001	25	CLR	055	85	+	109	23	ln x	163	50	x	217	28	28
002	91	R/S	056	43	RCL	110	42	STO	164	32	$x \rightleftharpoons t$	218	91	R/S
003	42	STO	057	07	07	111	16	16	165	93	.	219	43	RCL
004	00	00	058	95	=	112	43	RCL	166	00	0	220	03	03
005	85	+	059	22	INV	113	11	11	167	01	1	221	42	STO
006	02	2	060	28	log	114	55	÷	168	77	$x \geq t$	222	19	19
007	07	7	061	42	STO	115	01	1	169	38	sin	223	91	R/S
008	03	3	062	27	27	116	93	.	170	87	IFF	224	65	×
009	93	.	063	76	Lbl	117	09	9	171	00	0	225	43	RCL
010	01	1	064	30	tan	118	08	8	172	34	$\sqrt{x}$	226	20	20
011	06	6	065	01	1	119	07	7	173	61	GTO	227	95	=
012	95	=	066	00	0	120	55	÷	174	33	$x^2$	228	55	÷
013	42	STO	067	42	STO	121	43	RCL	175	76	Lbl	229	53	(
014	01	01	068	19	19	122	01	01	176	24	CE	230	43	RCL
015	25	CLR	069	25	CLR	123	95	=	177	43	RCL	231	03	03
016	91	R/S	070	91	R/S	124	42	STO	178	03	03	232	65	×
017	42	STO	071	42	STO	125	14	14	179	65	×	233	43	RCL
018	02	02	072	03	03	126	65	×	180	43	RCL	234	20	20
019	43	RCL	073	94	+/-	127	43	RCL	181	24	24	235	85	+
020	04	04	074	85	+	128	12	12	182	65	×	236	43	RCL
021	67	$x=t$	075	01	1	129	94	+/-	183	43	RCL	237	29	29
022	30	tan	076	95	=	130	95	=	184	26	26	238	65	×
023	43	RCL	077	42	STO	131	22	INV	185	85	+	239	43	RCL
024	05	05	078	29	29	132	23	ln x	186	43	RCL	240	21	21
025	55	÷	079	61	GTO	133	42	STO	187	29	29	241	54	)
026	53	(	080	85	+	134	15	15	188	65	×	242	95	=
027	43	RCL	081	76	Lbl	135	76	Lbl	189	43	RCL	243	91	R/S
028	00	00	082	11	A	136	13	C	190	27	27	244	43	RCL
029	85	+	083	86	STF	137	86	STF	191	65	×	245	24	24
030	43	RCL	084	00	00	138	03	3	192	43	RCL	246	91	R/S
031	06	06	085	61	GTO	139	25	CLR	193	25	25	247	43	RCL
032	54	)	086	13	C	140	32	$x \rightleftharpoons t$	194	95	=	248	26	26
033	95	=	087	76	Lbl	141	43	RCL	195	42	STO	249	91	R/S
034	94	+/-	088	12	B	142	02	02	196	28	28	250	43	RCL
035	85	+	089	43	RCL	143	22	INV	197	87	IFF	251	25	25
036	43	RCL	090	10	10	144	67	$x=t$	198	02	2	252	91	R/S
037	04	04	091	55	÷	145	14	D	199	18	C'	253	43	RCL
038	95	=	092	01	1	146	86	STF	200	75	-	254	27	27
039	22	INV	093	93	.	147	02	02	201	43	RCL	255	91	R/S
040	28	log	094	09	9	148	76	Lbl	202	02	02	256	76	Lbl
041	42	STO	095	08	8	149	15	E	203	95	=	257	45	$y^*$
042	26	26	096	07	7	150	01	1	204	50	x	258	87	IFF
043	43	RCL	097	55	÷	151	75	-	205	32	$x \rightleftharpoons t$	259	01	1
044	08	08	098	43	RCL	152	43	RCL	206	93	.	260	16	A'
045	55	÷	099	01	01	153	03	03	207	01	1	261	76	Lbl
046	53	(	100	95	=	154	95	=	208	77	$x \geq t$	262	38	sin
047	43	RCL	101	42	STO	155	42	STO	209	18	C'	263	87	IFF
048	00	00	102	13	13	156	29	29	210	17	B'	264	00	0
049	85	+	103	65	×	157	43	RCL	211	76	Lbl	265	85	+
050	43	RCL	104	43	RCL	158	03	03	212	18	C'	266	61	GTO
051	09	9	105	12	12	159	75	-	213	43	RCL	267	75	-
052	54	)	106	94	+/-	160	43	RCL	214	00	00	268	76	Lbl
053	95	=	107	95	=	161	19	19	215	91	R/S	269	95	=

270	25	CLR	317	43	RCL	364	75	—	411	65	×	458	65	×
271	00	0	318	03	03	365	87	IFF	412	43	RCL	459	43	RCL
272	42	STO	319	54	)	366	03	3	413	03	03	460	13	13
273	19	19	320	95	=	367	95	=	414	33	$x^2$	461	85	+
274	91	R/S	321	85	+	368	25	CLR	415	95	=	462	43	RCL
275	76	Lbl	322	43	RCL	369	91	R/S	416	22	INV	463	17	17
276	14	D	323	03	03	370	76	Lbl	417	23	$\ln x$	464	65	×
277	86	STF	324	42	STO	371	34	$\sqrt{x}$	418	42	STO	465	43	RCL
278	01	1	325	22	22	372	43	RCL	419	25	25	466	15	15
279	01	1	326	95	=	373	11	11	420	61	GTO	467	65	×
280	42	STO	327	42	STO	374	75	—	421	24	CE	468	43	RCL
281	22	22	328	03	03	375	43	RCL	422	76	Lbl	469	14	14
282	43	RCL	329	32	$x \rightleftharpoons t$	376	10	10	423	33	$x^2$	470	95	=
283	26	26	330	00	00	377	95	=	424	43	RCL	471	65	×
284	42	STO	331	77	$x \geq t$	378	65	×	425	29	29	472	43	RCL
285	23	23	332	45	$y^x$	379	02	2	426	65	×	473	29	29
286	93	.	333	01	1	380	65	×	427	43	RCL	474	33	$x^2$
287	09	9	334	22	INV	381	43	RCL	428	15	15	475	95	=
288	09	9	335	77	$x \geq t$	382	03	03	429	85	+	476	22	INV
289	42	STO	336	45	$y^x$	383	85	+	430	43	RCL	477	23	$\ln x$
290	03	03	337	61	GTO	384	43	RCL	431	03	03	478	42	STO
291	61	GTO	338	15	E	385	10	10	432	95	=	479	24	24
292	15	E	339	76	Lbl	386	95	=	433	33	$x^2$	480	43	RCL
293	76	Lbl	340	16	A'	387	65	×	434	55	÷	481	17	17
294	17	B'	341	00	0	388	43	RCL	435	43	RCL	482	65	×
295	43	RCL	342	42	STO	389	29	29	436	15	15	483	43	RCL
296	02	2	343	22	22	390	33	$x^2$	437	95	=	484	14	14
297	75	—	344	43	RCL	391	95	=	438	35	$1/x$	485	85	+
298	43	RCL	345	27	27	392	22	INV	439	42	STO	486	43	RCL
299	28	28	346	42	STO	393	23	$\ln x$	440	17	17	487	18	18
300	95	=	347	23	23	394	42	STO	441	43	RCL	488	65	×
301	55	÷	348	93	.	395	24	24	442	16	16	489	43	RCL
302	53	(	349	00	0	396	43	RCL	443	65	×	490	16	16
303	43	RCL	350	01	1	397	10	10	444	43	RCL	491	65	×
304	23	23	351	42	STO	398	75	—	445	03	03	492	43	RCL
305	75	—	352	03	03	399	43	RCL	446	85	+	493	13	13
306	43	RCL	353	22	INV	400	11	11	447	43	RCL	494	95	=
307	28	28	354	86	STF	401	95	=	448	29	29	495	65	×
308	42	STO	355	01	1	402	65	×	449	95	=	496	43	RCL
309	23	23	356	61	GTO	403	02	2	450	33	$x^2$	497	03	03
310	54	)	357	15	E	404	65	×	451	55	÷	498	33	$x^2$
311	95	=	358	76	Lbl	405	43	RCL	452	43	RCL	499	95	=
312	65	×	359	85	+	406	29	29	453	16	16	500	22	INV
313	53	(	360	87	IFF	407	85	+	454	95	=	501	23	$\ln x$
314	43	RCL	361	03	3	408	43	RCL	455	35	$1/x$	502	42	STO
315	22	22	362	95	=	409	11	11	456	42	STO	503	25	25
316	75	—	363	76	Lbl	410	95	=	457	18	18	504	61	GTO
												505	24	CE

## Инструкция к прг. 77

**Подготовка к работе:** установить разделение памяти командами 5 Op 17

**Ввод исходных данных:** ввести значения величин в регистры, номера которых расположены под соответствующими обозначениями:

$A_1$	$B_1$	$C_1$	$A_2$	$B_2$	$C_2$	$A_{12}$	$A_{21}$	$\alpha_{12}$	$M_1$	$M_2$
04	05	06	07	08	09	10	11	12	20	21

Здесь  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  — коэффициенты уравнения Антуана  $i$ -го компонента,  $i = 1, 2$ ;  $M_1$  и  $M_2$  — молекулярные массы компонентов 1 и 2, использующиеся для расчета массовых долей компонентов раствора  $w_1$  и  $w_2$ .

**Пуск программы и результаты:** 1) для расчета равновесного состава  $x_1$  раствора по известным значениям  $T$  и  $P$ :

RST R/S  $T$  R/S  $P$  R/S 0 R/S A или B

[Метка A — при использовании уравнений Маргулеса, метка B — при использовании уравнений Ренона (NRTL).]

Результаты:

$T$  R/S  $P$  R/S  $x_1$  R/S  $w_1$  R/S  $y_1$  R/S  $P_1^0$  R/S  $y_2$  R/S  $P_2^0$  R/S 0 или  $T$

Если высвечивается 0, то расчет закончен; если высвечивается  $T$ , то система является азеотропной и нужно продолжить счет для нахождения равновесного состава раствора по другую сторону азеотропа командой R/S;

2) для расчета давления пара  $P$  над раствором по известным значениям  $T$  и  $x_1$  выполнить команды:

RST R/S  $T$  R/S 0 R/S  $x_1$  R/S A или B

Результаты высвечиваются также, как в п. 1); все разъяснения п. 1) полностью переносятся и сюда.

**Замечание.** Значение молярной доли первого компонента в азеотропе после проведения расчетов находится в регистре 19; обрабатываемые величины распределяются по регистрам памяти следующим образом:  $T$  (°C),  $T$  (K),  $P$ ,  $x_1$  — в регистрах 00, 01, 02, 03 соответственно; давления пара  $P_1^0$  и  $P_2^0$  — в регистрах 26 и 27; расчетное значение давления пара  $P$  (для заданного состава  $x_1$ ) — в регистре 28.

**Контрольный пример.** Система пропиловый спирт (1) — вода (2);  $T = 60^\circ\text{C}$ ;  $M_1 = 60$ ;  $M_2 = 18$ . Коэффициенты уравнения Антуана:  $A_1 = 8,37895$ ,  $B_1 = 1788,02$ ,  $C_1 = 227,438$ ,  $A_2 = 8,07131$ ,  $B_2 = 1730,63$ ,  $C_2 = 233,426$ . Константы уравнения Маргулеса:  $A_{12} = 2,5877$  и  $A_{21} = 1,3070$ . Константы уравнения Ренона:  $A_{12} = 442,3243$ ,  $A_{21} = 1705,1238$ ,  $\alpha = 0,444$ .

Результаты расчета: 1. Расчет состава для давления 220 мм рт. ст.

Исходные данные:

60 R/S 220 R/S 0 R/S B

*Ответ:*

60 R/S 219,9798383 R/S 0,7204798461 R/S 0,8957449904 R/S 1,093730527  
R/S 144,0152646 R/S 2,556317624 R/S 149,0384192 R/S 60 R/S 219,9852015  
R/S 0,0497366277 R/S 0,1485492964 R/S 10,5952303 R/S 144,0152646  
R/S 1,017423238 R/S 149,0384192 R/S 0

2. Расчет давления пара для  $x_1 = 0,4$ .

*Исходные данные:*

60 R/S 0 R/S 0,4 R/S B

*Ответ:*

60 R/S 234,2848788 R/S 0,4 R/S 0,6896551724 R/S 1,634690955  
R/S 144,0152646 R/S 1,56689686 R/S 149,0384192 R/S 0

3. Расчет состава для давления 148 мм рт. ст. по уравнениям Маргулеса.

*Исходные данные:*

60 R/S 148 R/S 0 R/S A

*Ответ:*

60 R/S 148,0779471 R/S 0,99 R/S 0,996978852 R/S 1,000005191  
R/S 144,0152646 R/S 3,691729256 R/S 149,0384192 R/S 0

## Обработка экспериментальных данных на микро-ЭВМ

---

### 1. ПЕРСОНАЛЬНЫЙ КОМПЬЮТЕР БК0010

#### 1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Персональный компьютер БК0010 является первым советским бытовым компьютером, поступившим в продажу для широкого потребителя.

Компьютер выполнен в виде пластмассового корпуса информационно-вычислительного устройства (ИВУ) размером  $360 \times 195 \times 65$  мм и отдельного блока питания размером  $180 \times 100 \times 80$  мм. Общая масса — 4 кг. На верхней панели корпуса ИВУ расположена «мягкая» клавиатура, позволяющая вводить в компьютер строчные и заглавные буквы латинского и русского алфавита, цифры, знаки арифметических операций, сигналы управления режимами ИВУ, сигналы управления курсором, элементы графических изображений. В качестве дисплея к компьютеру подключается бытовой телевизионный приемник. Подключение бытового кассетного магнитофона позволяет сохранять необходимые программы и данные на магнитной ленте.

Компьютер создан на базе микропроцессорного комплекта 1801, имеет 16-битовый процессор, унифицированный по системе команд с микро-ЭВМ «Электроника-60», ДВК и аналогичными. Адресное пространство ЭВМ составляет 64 кбайт и поделено поровну между ПЗУ и ОЗУ. Имеющиеся 32 кбайта ОЗУ в свою очередь делятся между ОЗУ пользователя и ОЗУ экрана в двух вариантах. Основной вариант работы предполагает наличие на экране 24 рабочих строк по 64 символа каждая и одной служебной строки. При этом объем ОЗУ экрана составляет 16 кбайт. Соответственно и объем ОЗУ пользователя составляет 16 кбайт.

Для увеличения ОЗУ пользователя до 28 кбайт можно перевести ИВУ в работу во втором режиме, когда на экране остается четыре рабочих строки.

ПЗУ компьютера содержит системные программы и контролирующую программу. Предусмотрено наличие ПЗУ пользователя объемом 8 кбайт.

Компьютер имеет организованную графику высокого разрешения с количеством высвечиваемых точек  $512 \times 256$ . Компьютер может быть использован и как управляющая микро-ЭВМ,

для чего имеется программируемый порт ввода-вывода с ТТЛ-уровнями.

Контролирующая система обеспечивает всестороннюю проверку ЭВМ с помощью пяти тест-программ. Первый тест предназначен для проверки ОЗУ и ПЗУ. При неисправной ячейке ОЗУ тест-программа выдает ее адрес. Контроль ПЗУ приводит к выводу контрольных сумм 4 блоков ПЗУ, которые должны соответствовать указанным в заводском описании. Второй тест проверяет работу клавиатуры ИВУ, выводя на экран обозначение неисправной клавиши. Третий тест проверяет работу порта ввода-вывода, четвертый — синтез алфавитно-цифровых символов на экране. Пятый тест предназначен для проверки работы ИВУ с магнитофоном. Длина магнитной ленты, необходимая для записи блока информации 1 кбайт, составляет 40 см. Таким образом, на одной стороне обычной кассеты МК-60 может быть записано 214 кбайт. Время записи или чтения 1 кбайта составляет 8,4 с. В машине имеется модуль ПЗУ, в котором хранится интерпретатор языка высокого уровня Фокал БК0010.

## 1.2. ЯЗЫК ФОКАЛ БК0010

### 1.2.1. КОМАНДЫ ЯЗЫКА

Язык Фокал БК0010 имеет два вида команд — непосредственные и косвенные. Непосредственные команды выполняются после ввода их с клавиатуры. Косвенные команды составляют программу и выполняются при передаче им управления другими косвенными командами или непосредственными командами. При вводе косвенных команд с клавиатуры они не выполняются, а заносятся в ОЗУ ЭВМ. Признаком косвенной команды является наличие в ней на первом месте номера командной строки. Номер командной строки может быть числом от 1,01 до 99,99 (с шагом не меньше 0,01) или от 100,1 до 127,9 (с шагом не меньше 0,1). Номер строки не может быть целым числом, так как целым числам придется значение номера группы строк.

### 1.2.2. ПЕРЕМЕННЫЕ ЯЗЫКА

Язык Фокал БК0010 оперирует с переменными. Имя переменной может состоять из латинских заглавных букв и цифр. На первом месте может стоять только буква, причем не F. Фокал фиксирует переменные только по первым двум символам. Переменные, не начинающиеся с буквы A, могут использоваться в операторах в качестве номеров строк. Переменные могут иметь индекс в диапазоне от —32768 до +32768 или два индекса в диапазоне от —128 до 128. Фокал отводит под переменную четыре слова (8 байт), из них одно — под два первых символа имени, одно — под два индекса, два — под значение. Допустимые числовые значения лежат в диапазоне от  $10^{-38}$  до  $10^{38}$  по

абсолютной величине. Следует учитывать, что Фокал не разделяет переменные с индексом и без индекса с одинаковыми именами, автоматически приписывая переменной без индекса индексы 0,0.

### 1.2.3. ОПЕРАТОРЫ ВВОДА-ВЫВОДА ЯЗЫКА ФОКАЛ

Язык Фокал БК0010 распознает операторы по месту в строке. Оператором является запись, находящаяся на соответствующем месте, до пробела. Опознавание конкретного оператора происходит по первой букве. В силу этого можно вообще указать оператор любой комбинацией символов, начинающейся с нужной буквы. Принято записывать оператор только одной буквой. В одной строке может быть несколько операторов, разделяемых знаком «;».

Оператором ввода данных с клавиатуры по запросу является оператор ASK, обозначаемый буквой А. Все операнды оператора А разделяются запятыми. Операндами оператора А могут быть: текст, заключенный в кавычки, имя переменной и восклицательный знак. Оператор А запрашивает двоеточием на экране значение переменной, имя которой является его операндом. Если среди операндов встречается текст в кавычках, то он просто печатается на экране. Каждый раз, когда среди операндов встречается восклицательный знак (кроме случая, когда он находится внутри кавычек), последующая информация печатается с новой строки.

Ответ на запрос оператора ASK состоит в наборе значения и его введении. Введение может осуществляться либо нажатием клавиши «Ввод», либо нажатием клавиши «,». В первом случае дальнейшая печать будет осуществляться с новой строки, во втором — строка будет продолжена. Если запрашиваемой в ходе программы оператором ASK переменной какое-то значение уже присваивалось и на момент запроса его менять не следует, то достаточно нажать клавишу «@» (без «Ввод» или «,»). Еще одна особенность работы оператора ASK состоит в его реакции на ввод букв латинского алфавита. Комбинации  $a_k a_{k-1} \dots a_0$  ставится в соответствие значение переменной

$$10^0 N_{a_0} + 10^1 N_{a_1} + \dots + 10^k N_{a_k},$$

где  $N_{a_i}$  — порядковый номер буквы  $a_i$  в латинском алфавите. Длина комбинации не должна превысить 23 символа. Значение переменной округляется с обычной для Фокала точностью.

Легко заметить, что есть различные комбинации букв, которые дают одинаковые значения. Так, комбинация АМ дает значение  $13 \cdot 10^0 + 1 \cdot 10^1 = 23$  и комбинация ВС дает значение  $3 \cdot 10^0 + 2 \cdot 10^1 = 23$ .

Несмотря на это, такая работа оператора ASK позволяет «узнавать» нужные слова в Фокале, хотя он и не приспособлен

для работы с символьной информацией. Реакция оператора ASK на комбинацию с буквой E отличается тем, что он рассматривает такую комбинацию, как запись числа в экспоненциальной форме, где комбинация слева от E дает мантиссу, а справа — порядок. Важно иметь в виду, что если вы набрали на клавиатуре неверную цифру в числе в ответ на оператор ASK, но еще не ввели это число, то обычный способ редактирования — подвести к нужному месту курсор и исправить цифру — не годится. Для редактирования необходимо нажать клавишу «ЗБ» и повторить набор всего числа.

Проиллюстрируем сказанное примерами.

Фрагмент программы

1.01. A "ВРЕМЯ", T, "ТЕМПЕРАТУРА", C  
при ответе "5" " " "0" "ВВОД" даст реакцию на экране

ВРЕМЯ: 5, ТЕМПЕРАТУРА: 0

а при ответе "5" "ВВОД" "0" "ВВОД" — реакцию

ВРЕМЯ: 5  
ТЕМПЕРАТУРА: 0

Если в момент работы фрагмента  
5.05 A "КОНЦЕНТРАЦИЯ", K  
на экране курсор находился в середине строки, как результат работы предыдущих фрагментов, например

L = 5.387 □

то реакцией на ответ "7" "ВВОД" будет строка на экране

L = 5.387КОНЦЕНТРАЦИЯ: 7

Заменой командной строки 5.05 на  
5.05 A !, "КОНЦЕНТРАЦИЯ", K  
можно получить реакцию

L = 5.387  
КОНЦЕНТРАЦИЯ: 7

Фрагмент программы

13.1. A L, P, K

где ранее переменным были присвоены значения  $L=3.282$ ,  $P=7.28$ ,  $K=3.145$ , при ответном нажатии клавиш "@" "@ "2" " "3" "1" "ВВОД" даст результатом присвоенные значения  $L=3.282$ ,  $P=7.28$ ,  $K=2.31$ .



при ответе оператора "А" "В" "ВВОД" присвоит переменной N значение 12, при ответе "К" "ВВОД" — значение 11, а при ответе "А" "К" "ВВОД" — значение 21.

Видно, что существуют с точки зрения Фокала эквивалентные ответы оператора, например: "А" "К" "ВВОД" и "В" "А" "ВВОД".

Вторым оператором, обеспечивающим вывод информации на экран, является оператор TYPE. Как и в операторе ASK, операндами оператора TYPE могут быть имя переменной, текст, заключенный в кавычки, и восклицательный знак. Кроме того, операндами оператора TYPE могут быть числа, арифметические выражения, указатель формата и спецсимвол  $\alpha$ . Операнды должны быть разделены запятыми. Оператор T с именем переменной выводит на экран значение этой переменной. Текст в кавычках выводится на экран без изменений. Каждый восклицательный знак, не находящийся внутри кавычек, воспринимается оператором T как сигнал перехода на новую строку. Если операндом является арифметическое выражение, то на экран выводится результат выполнения действий. При этом в арифметическом выражении могут встречаться не только числа, но и имена переменных. Если этим переменным ранее не были присвоены значения, то при выполнении действий считается, что они имеют нулевое значение. Если операндом является число, то оно будет выведено на экран, но не обязательно в том виде, в котором оно записано в программе.

Печать всех числовых значений выполняется в соответствии с указателем формата. Указатель формата устанавливает формат печати всех числовых значений, встречающихся после указателя, не только в том операторе, где он установлен, но и во всех последующих до тех пор, пока не встретится новый указатель. Указатель формата начинается с символа «%». Указатель формата, ограничивающийся одним этим символом, приводит к печати чисел в экспоненциальной форме в виде «знак числа, мантисса числа с шестью знаками после запятой, символ E, знак порядка, два символа значения порядка». Указатель формата, в котором после символа «%» стоит цепочка символов «ненулевая цифра, точка, нуль, цифра», приводит к печати числа с общим числом знаков, равных ненулевой цифре, стоящей на первом месте в цепочке. При этом число знаков после запятой определяется цифрой, стоящей в цепочке на последнем месте. Лишние знаки отбрасываются с округлением. Печать при отсутствии указателя формата осуществляется в формате %8.04.

Определение формата выводимых чисел при печати отличается некоторыми особенностями. Если число знаков в целой части числа меньше, чем определяет указатель формата, то на печать будет выведена дробная часть в соответствии с указателем и целая часть, имеющаяся в числе. Таким образом, в целом

число будет иметь меньше знаков, чем предусмотрено указателем формата. Если целая часть числа не уместится в формате, предписанном указателем, то будет происходить увеличение числа разрядов в целой части за счет уменьшения числа разрядов в дробной части числа, но так, чтобы общее число знаков соответствовало бы первой цифре указателя формата. Если число разрядов целой части числа окажется больше первой цифры указателя формата, то число будет выведено на экран в экспоненциальной форме.

Если среди операндов оператора T встретится спецсимвол  $\alpha$ , то все последующие операнды игнорируются, а на экран выводятся все имена переменных, уже задействованных в программе, и их текущие значения.

Проиллюстрируем работу оператора.

Строка

10.01 T "МЕТАН",1,"КОНЦЕНТРАЦИЯ",K,1,"ВРЕМЯ",2\*T+1

если к этому моменту присвоены значения  $K=0.73$ ,  $T=7$ , приведет к выдаче на экран сообщения

МЕТАН КОНЦЕНТРАЦИЯ 0.7300 ВРЕМЯ 15.0000
---

Строка

11.02 T %4.02, 1.68, 2.378, 23.12, 345.21, 13832.7

приведет к выдаче сообщения

1.68	2.38	23.12	345.2	+0.138327E+05
------	------	-------	-------	---------------

Если в операторе TYPE будет находиться буквенное слово без кавычек, к которому спереди приписан нуль, то Фокал воспримет слово не как имя переменной, а как числовое значение, расшифровываемое по законам, аналогичным законам расшифровки оператором ASK.

Строка

1.01 T 0ABC

выводит на экран число

123
-----

Следующая группа операторов ввода-вывода LIBRARY организывает обмен информацией между информационно вычислительным устройством и накопителем на магнитной ленте. Информация переписывается на магнитную ленту и списывается с нее в виде законченных блоков — файлов. Таким файлом мо-

жет быть или программа, или набор данных. Каждый файл должен быть снабжен именем. Имя файла может быть набором латинских и русских букв (заглавных и строчных) и цифр. В качестве накопителя на магнитной ленте используют обычный бытовой кассетный магнитофон. Кабель, подходящий к магнитофону от информационно-вычислительного устройства, имеет три вилки. Вилку выхода обычно вставляют в розетку линейного входа магнитофона, вилку входа — в розетку линейного выхода магнитофона, вилку управления — в розетку дистанционного управления. Для устойчивого обмена информацией необходимо, чтобы линейный выход магнитофона был рассчитан на уровень 500 мВ. Магнитофоны с уровнем выхода 250 мВ не обеспечивают нормальное функционирование системы. Наличие розетки дистанционного управления в магнитофоне не обязательно. В большинстве магнитофонов, имеющих такую розетку, дистанционное управление осуществляется соединением или размыканием цепи питания. При подсоединении к розетке вилки управления БК0010 функцию соединения цепи питания берет на себя реле, встроенное в информационно-вычислительное устройство. Нормальное состояние этого реле — разомкнутое. Поэтому после соединения магнитофона и информационно-вычислительного устройства оказывается невозможным включить клавишами магнитофона не только режим воспроизведения или записи, но и перемотки. Для замыкания цепи питания и включения мотора магнитофона служит оператор **LIBRARY MOTOR** или **L M**. Противоположная команда на приведение реле в исходное состояние (размыкание цепи) дается оператором **LIBRARY RESET**.

Система дистанционного управления некоторых магнитофонов с электронным управлением, например Маяк-231, не может быть состыкована с управляющей вилкой БК0010, так как в этих магнитофонах управление осуществляется не замыканием-размыканием, а подачей импульсов на различные контакты розетки. Наиболее удобной для стыковки является система дистанционного управления магнитофонов Маяк-232, Маяк-233. В такой системе при нажатой кнопке «Стоп» магнитофона все функции управления, предусмотренные в БК0010, сохраняются. В то же время возможно пользование всеми режимами магнитофона через его кнопки независимо от состояния информационно-вычислительного устройства. Кроме того, такая система магнитофона позволяет создавать гораздо более развитое управление им, чем предусмотрено разработчиками БК0010, уже через программируемый порт ввода-вывода информационно-вычислительного устройства. Если магнитофон имеет уровень линейного выхода меньше чем 500 мВ, то возможно подключение вилки входа БК0010 к выходу на наушник магнитофона. Использование магнитофонов Маяк-232, Маяк-233 создает дополнительные

удобства пользователю, так как они имеют три нужные розетки прямо на передней панели. Включение вилки выхода БК0010 в микрофонный вход, вилки входа БК0010 в выход на наушник, а вилки управления в розетку дистанционного управления позволяет подобрать нужный уровень записи на магнитофоне и нужный уровень выходного сигнала магнитофона регулятором громкости. При этом внутрь вилки выхода следует впаять делитель для ослабления сигнала. Такая система дает возможность избежать переключения многочисленных кабелей при переходе от работы с БК0010 к прослушиванию музыкальных записей и наоборот. Во всех случаях первого соединения БК0010 с магнитофоном необходимо проверить соответствие распада вилки и розетки во избежание порчи ЭВМ.

Сохранение программы для создания библиотеки сводится к включению магнитофона в режим записи и введению оператора LIBRARY SAVE, за которым следует имя файла. Информационно-вычислительное устройство включит мотор магнитофона, запишет файл с программой и выключит мотор.

Для считывания программ из библиотеки в ОЗУ необходимо включить режим воспроизведения и ввести оператор LIBRARY GET с именем нужного файла. При прохождении ненужных файлов на экран будут выводиться их имена в начале прохождения файлов. Если происходит считывание нужного файла, то название его выводится на экран при завершении считывания. Мотор магнитофона останавливается, а на экран выводится сообщение в виде звездочки — сигнал о готовности к дальнейшей работе. При ошибке считывания на экран выводится сообщение:

? 22 ОШИБКА КОНТРОЛЬНОЙ СУММЫ

В этом случае ввод файла необходимо повторить.

Владельцы магнитофонов, не имеющих дистанционного управления, операции пуска и останова магнитофона проводят вручную. Владельцы магнитофонов Маяк-232 и Маяк-233 для ввода информации в машину должны включать кнопку «Стоп», а для записи на магнитофон — кнопки «Запись» и «Стоп».

Вывод данных и ввод их в машину осуществляются операторами LIBRARY OUT и LIBRARY IN соответственно. Выводятся те же данные, что распечатываются оператором ТХ. Необходимо знать, что ввести в машину два файла с программами в языке Фокал невозможно, даже если у программ не совпадают номера строк, поэтому в рамках языка невозможна сшивка программ в ОЗУ.

Вообще следует иметь в виду определенную зависимость между содержанием ОЗУ машины и работой операторов группы.

Операторы L S и L O не изменяют текста программы и данных в ОЗУ. Оператор L G полностью уничтожает старую программу в ОЗУ и старые данные, вводя новый текст программы. Оператор L I не стирает текста программы и данных, но дописывает новые данные к старым, за исключением тех случаев, когда старые и новые данные имеют частично повторяющиеся имена. В этом случае сохранятся старые данные с уникальными именами, дописываются новые данные с уникальными именами, а данные с повторяющимися именами заменяются на новые. При работе с операторами L O и L I информационно-вычислительное устройство автоматически переходит в режим работы с малым экраном и расширенным ОЗУ. Из сказанного очевидно, что для того, чтобы обработать вспомогательной библиотечной программой результаты работы основной программы оператором L O вывести данные на ленту, ввести вспомогательную программу оператором L G и ввести те же данные оператором L I. Такой способ частично заменяет запрещенную сшивку двух программ в ОЗУ.

Для того, чтобы иметь возможность просмотреть список файлов, находящихся на магнитной ленте, не испортив содержимое ОЗУ, употребляется оператор фиктивного чтения LIBRARY FGET. Применение этого оператора с любым произвольным именем файла выведет на экран список имен имеющихся на ленте файлов по мере прохождения их мимо головки магнитофона.

#### 1.2.4. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ОПЕРАТОР ЯЗЫКА

В языке Фокал БК0010 имеется всего один вычислительный оператор SET. Операндом этого оператора является запись, состоящая из имени переменной, знака присвоения и арифметического выражения. Знаком присвоения служит символ «=». В вычислительном операторе могут быть применены скобки ( ), [ ] и < >. Приоритетного различия между этими скобками в языке Фокал не имеется, необходимо лишь следить за соответствием типов открывающей и закрывающей скобок.

В языке Фокал в основном сохраняется обычный приоритет совершения арифметических операций. Высшим приоритетом обладают выражения в скобках, затем возведение в степень, обозначаемое «^», Низший приоритет — у операций сложения и вычитания. Промежуточные приоритеты — у операций умножения (\*) и деления (/), причем приоритет умножения выше. Это приводит к результатам, на первый взгляд неожиданным.

Если в арифметической записи  $2:2 \times 3 = 3$ , то строка

11.3 T 2/2\*3

приводит к результату 0.3333, что соответствует арифметической записи:

$$2: (2 \times 3) \text{ или } \frac{2}{2 \times 3}.$$

Следует понимать, что за внешним сходством оператора с обычной алгебраической записью лежит глубокое различие между операцией присвоения и равенством.

В алгебраической записи  $P=3P+1$  значения переменной  $P$  в левой и правой части совпадают и равны  $-1/2$ .

Строка

$$10.1 \quad P = 3 * P + 1$$

означает: "Новое значение  $P$  равно утроенному старому значению плюс единица".

Таким образом, значение  $P$  в правой части может быть в принципе любым, а значение  $P$  в левой части строится по определенному закону и отличается от значения в правой части.

Буквенное слово без кавычек, к которому спереди приписан  $\emptyset$ , воспринимается в операторе SET, как впрочем и в любом другом операторе, по уже известным законам.

Строка

84.13 S K =  $\emptyset$ ABC

даст результатом присвоение переменной  $K$  значения 123.

#### 1.2.5. ОПЕРАТОРЫ-ДИРЕКТИВЫ

Операторы-директивы позволяют читать, корректировать и удалять отдельные части программы и программу целиком.

Чтение программы осуществляется вводом операторов группы WRITE. Ввод оператора WRITE с номером строки приводит к появлению этой строки на экране. Ввод оператора WRITE с номером группы строк, т. е. целым числом, приводит к появлению на экране группы строк, целая часть номеров которых совпадает с введенным числом. Ввод оператора WRITE без номера приводит к выводу на экран всей программы из ОЗУ информационно-вычислительного устройства. Если программа не помещается в 24 строки, выводимые на экран, то после заполнения экрана происходит сдвиг информации вверх по экрану, причем верхняя строка текста пропадает, а нижняя строка оказывается новой. Для того, чтобы остановить движение строк по экрану, следует нажать клавишу «Шаг». При необходимости просмотра дальнейшей части текста надо повторно нажать клавишу «Ввод».

Корректировка текста программы осуществляется только построчно введением оператора MODIFY с номером строки. При этом на экран выводится текст строки без номера. Далее корректировка ведется так, как если бы строка была еще не введена. Заканчивается корректировка нажатием клавиши «Ввод». Корректировка номеров строк невозможна. Если оператором  $M$  удаляется текст строки, то номер пустой строки в тексте программы остается.

Стирание осуществляется группой операторов ERASE. При этом можно удалять из памяти весь текст и переменные программы оператором ERASE ALL; только текст программы, не портя значения переменных,— оператором ERASE TEXT или только значения переменных, не портя текста программы,— оператором ERASE. Еще два оператора — ERASE с номером группы строк и ERASE с номером строки — удаляют соответственно группу строк или строку, но переменные при этом будут испорчены. Удаление строк операторами группы ERASE приводит к стиранию из памяти не только текста строк, но и их номеров.

Последним оператором-директивой является оператор GO, который отправляет информационно-вычислительное устройство на выполнение записанной в ОЗУ программы, начиная с первой имеющейся в ней строки, и является фактически разновидностью оператора управления GOTO.

#### 1.2.6. ОПЕРАТОРЫ УПРАВЛЕНИЯ И НЕВЫПОЛНЯЕМЫЙ ОПЕРАТОР

Естественным порядком выполнения программы является порядок от строки с минимальным номером монотонно к строке с максимальным номером. Операторы управления позволяют изменить порядок выполнения программы.

Оператор GOTO является оператором безусловного перехода. Операндом может являться номер существующей строки. Кроме того, допустим операнд 0 или равнозначное отсутствие операнда, что означает выход на начало программы (оператор-директива GO).

В качестве непосредственной команды удобно при отладке программ указывать оператор GOTO с вопросительным знаком в качестве операнда. Такая команда приводит к исполнению программы в режиме трассировки, когда на экране распечатываются выполняемые строки программы. В качестве операнда может быть использована переменная, значение которой равно номеру нужной строки.

Вторым оператором управления является оператор передачи управления с возвратом DO. Этот оператор в качестве операнда может иметь номер группы строк или номер строки. Может быть использовано имя переменной, имеющей соответствующее значение. После выполнения указанной строки или всей группы строк управление передается оператору, следующему за оператором DO.

Если при передаче управления оператором DO операндом является номер группы строк, то тем не менее требуется выполнить не всю группу, а только часть ее, то в конце выполняемой части строк должен стоять оператор возврата из подпрограммы RETURN.

Следует иметь в виду, что если при выполнении программы встречается оператор RETURN, не завершающий обработки группы строк после передачи управления оператором DO, или не в конце подпрограммы, описанной программируемой пользователем функцией FSBR (см. 1.2.7), то он воспринимается адекватно оператору QUIT — конец вычислений.

Оператор QUIT предназначен для завершения работы над программой и передачи управления интерпретатору Фокала. Наличие его в конце программы не обязательно. Используется этот оператор в том случае, если после логического конца программы в ее тексте имеются еще строки или группы строк, выполняемые в ходе программы за счет передачи на них управления с возвратом.

Примером использования операторов DO, QUIT и RETURN может служить фрагмент, позволяющий возвести положительное число в вещественную степень:

```
1.10 A "ОСНОВАНИЕ СТЕПЕНИ",V
1.20 A "ПОКАЗАТЕЛЬ СТЕПЕНИ",N
1.30 D 2
1.40 T "РЕЗУЛЬТАТ = ",L,I
1.50 D 2.5
1.60 Q
2.10 S L = FLOG(V)
2.20 S L = N * L
2.30 S L = FEXP(L)
2.40 R
2.50 T "КОНЕЦ"
```

Предлагаемый фрагмент выведет запросы об основании и показателе степени, результат и слово «Конец». Если указать основание 8 и показатель  $10/3$ , то будет выведен результат  $1024.0000$ .

Особенностью работы оператора DO с номером группы строк в качестве операнда является то, что интерпретатор языка, выполняя строки последовательно, начиная с первой в указанной группе, проверяет их номера. Если оказывается, что номера больше или меньше номеров группы, то выполнение оператора DO заканчивается и управление передается следующему за ним оператору. Таким образом, если внутри группы с номером, соответствующим операнду в операторе DO, окажется оператор передачи управления GOTO с номером строки вне этой группы, то будут выполнены первые операторы группы, включая GOTO, одна строка вне группы, оператор, следующий за DO, и далее по программе. Отсюда, фрагмент

```
1.10 T %3.02,1.1
2.10 T 2.1
3.10 D 4;T 3.1
```



3.20 T 3.2  
 3.30 G 6.1  
 3.40 T 3.4  
 4.10 T 4.1  
 4.20 G 5.1;T 4.2  
 4.30 T 4.3  
 5.10 T 5.1;T 5.12  
 5.20 T 5.2  
 6.10 T 6.1  
 6.20 D 4;T 6.2  
 6.30 T 6.3

приводит к печати чисел

1.10	2.10	4.10	5.10	5.12	3.10	3.20
6.10	4.10	5.10	5.12	6.20	6.30	

Заметим, что если в подобной ситуации на месте оператора GOTO будет стоять оператор передачи управления с возвратом DO, то никаких чрезвычайных передач управления сверх описанных в операторах не произойдет, что иллюстрирует фрагмент

1.10 T %3.02,1.1  
 1.20 D 2;T 1.2  
 1.30 T 1.3;Q  
 2.10 T 2.1  
 2.20 T 2.2;D 3;T 2.21  
 2.30 T 2.3  
 3.10 T 3.1  
 3.20 T 3.2

и результат его работы

1.10	2.10	2.20	3.10	3.20	2.21	2.30
1.20	1.30					

Особенностью работы операторов RETURN и QUIT является то, что операторы, стоящие в строке после них, не выполняются. Поэтому в строке за этими операторами можно располагать комментарии к программе, которые могут содержать любые символы, в том числе русские буквы.

Такие же комментарии можно располагать в любом месте программы после невыполняемого оператора COMMENT. Поскольку среди возможных символов в комментариях, вводимых с помощью оператора COMMENT, есть и «;», то попытка ввести в строке после оператора COMMENT еще один оператор приводит к невыполнению последнего.

Еще одним оператором управления является оператор условного перехода IF. Его операндами являются арифметическое выражение в скобках и три номера строк, разделенные запятыми. Вместо номеров строк могут быть использованы имена переменных, имеющих соответствующие значения.

В зависимости от того, будет ли значение выражения в скобках отрицательным, нулевым или положительным, управление передается по первому, второму или третьему адресу соответственно.

Фрагмент

```
1.10 T %3.02,1.1;A A
1.20 I (A) 2.1,2.2,2.3;T1.2
1.30 T 1.3
2.10 T 2.1
2.20 T 2.2
2.30 T 2.3
```

приведет при вводе числа —3 к печати

1.10: —3		
2.10	2.20	2.30

при вводе числа 0 к печати

1.10: 0		
2.20	2.30	

и при вводе числа 3 к печати

1.10: 3		
2.30		

Если опустить третий номер строки или второй и третий номера, то управление при положительном или неотрицательном значении соответственно будет передано следующему за оператором IF оператору.

Фрагмент

```
1.10 T %3.02,1.1; A A
1.20 I (A) 2.1;T 1.2
1.30 T 1.3
1.40 Q
2.10 T 2.1
```

приведет при вводе числа —3 к печати

1.10: —3
2.10

при вводе числа 3 к печати

1.10:	3
1.20	1.30

и при вводе числа 0 к печати

1.10:	0
1.20	1.30

Если какие-либо номера строк будут опущены, но разделительные запятые оставлены, то при выполнении соответствующих условий осуществится переход на начало программы.

Фрагмент

```
1.10 T %3.02,1.1;A A
1.20 I (A),,2.3;T 1.2
1.30 T 1.3
2.10 T 2.1
2.20 T 2.2
2.30 T 2.3
```

при последовательном ответе на запрос —1, 0, 1 приведет к печати

1.10:	—1
1.10:	0
1.10:	1
2.30	

Фрагмент

```
1.10 T %3.02,1.1;A A
1.20 I (A),2.2.;T 1.2
1.30 T 1.3
2.10 T 2.1
2.20 T 2.2
2.30 T 2.3
```

при последовательном ответе на запрос —1, 1, 0 приведет к печати

1.10:	—1
1.10:	1
1.10:	0
2.20	2.30

Важнейшим оператором управления является оператор организации цикла FOR. Высказыванию «Для параметра цикла I,

принимающего значения от К до М включительно с шагом L, выполнить...» на языке Фокал соответствует запись:

$F I = K, L, M;$

Параметром цикла может быть любая переменная; начальным, конечным значением параметра и шагом могут быть арифметические выражения, значения которых определены к моменту начала цикла. Шаг изменения параметра цикла может быть опущен. В этом случае подразумевается, что он равен единице и формат оператора имеет вид:

$F I = K, M;$

Операторы, составляющие тело цикла, записываются в строке после оператора цикла. Если тело цикла не помещается в строке, то можно указать в ней оператор DO с номером строки или группы строк, содержащих тело цикла.

Фрагмент

```
1.10 T %3.02;S A=0.37  
1.20 F P=*2*A,4.28;T P
```

приведет к печати

0.74	1.74	2.74	3.74
------	------	------	------

Фрагмент

```
1.10 T %3.02;S A=0.37  
1.20 F P=2*A,2.15;D 2  
1.30 T P; Q  
2.10 T "ЗНАЧЕНИЕ ПАРАМЕТРА=",P,I
```

приведет к печати

ЗНАЧЕНИЕ ПАРАМЕТРА=0.74 ЗНАЧЕНИЕ ПАРАМЕТРА=1.74 2.74
--

Видно, что после выхода из цикла значение параметра оказывается следующим после верхней границы цикла. Выйти из цикла по оператору GOTO или IF досрочно невозможно, если просто пытаться указать в этих операторах адреса перехода. Выход возможен только, если параметр цикла превысит верхнюю границу. Таким образом, если может понадобиться досрочный выход из цикла по какому-либо условию, то в теле цикла можно поместить условие и оператор присвоения параметру цикла большого значения.

Фрагмент программы

```
1.10 T %3.02;F I=1,10;D 2
1.20 T I;Q
2.10 T I
2.20 I (4 - I) 2.40
2.30 R
2.40 S I=11
```

позволяет, определив цикл до  $I \leq 10$ , прервать его после выполнения для  $I = 5$ .

На экране распечатывается

1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	12.00
------	------	------	------	------	-------

Однако можно организовать эту задачу удобнее, воспользовавшись тем, что выполнение тела цикла интерпретатором Фокала организуется аналогично выполнению группы строк по оператору DO. И в этом случае выход за границу тела с помощью операторов GOTO и IF осуществляется лишь на одну строку с возвратом, что позволяет разместить оператор присвоения параметру цикла большого значения вообще вне тела цикла.

Фрагмент программы

```
1.10 T %3.02;F I=1,10;T I;I (4 - I) 3.1
1.20 T I;Q
3.10 S I=11
3.20 S I=17
```

приводит к тем же результатам.

Видно, что если первый вариант принципиально невозможно разместить в одной строке и организация тела цикла неизбежно требует конструкции с оператором DO, то второй вариант позволяет небольшое тело цикла выстроить в одну строку Фокала.

Последний оператор управления — это оператор вызова встроенной функции XECUTE. Его работа рассматривается вместе с описанием встроенных функций в разд. 1.2.7.

#### 1.2.7. ВСТРОЕННЫЕ ФУНКЦИИ ФОКАЛА

Признаком встроенной функции Фокала является буква F в первой позиции. Встроенные функции можно условно поделить на две группы — группу чисто вычислительных функций и группу специальных функций.

Группа вычислительных встроенных функций состоит из функций вычисления синуса, косинуса, тангенса, арксинуса,

арккосинуса, арктангенса, натурального логарифма, десятичного логарифма, экспоненты, целой части выражения, абсолютной величины выражения, квадратного корня, получения знаковой части числа (значение функции —1, 0, 1 в зависимости от того, меньше, равно или больше нуля значение аргумента). Все эти функции могут встречаться в арифметическом выражении, в свою очередь их аргументом также может быть арифметическое выражение. Допускается рекурсивное обращение к функции. К значениям аргументов этих функций предъявляются обычные требования математики. Следует только иметь в виду, что тригонометрические функции работают с углами в радианной мере. Аргумент встроенной функции заключается в скобки. В приводимом примере встроенные функции помещены в порядке их перечисления выше:

```
1.10 T FSIN(3.14);S A1=FCOS(3.14/2)
1.20 S B=FTAN(FASIN(2*L)/FACOS(3/T1))
1.30 S C=FATAN(3.14/4)
1.40 T FLOG(11.3)+FLOG10(11.3)
1.50 S B1=FEXP(C);S B2=FITR(B1+15.7)
1.60 T FABS(-31.8);T FSQT(1024)
1.70 T FSIGN(L3-M2)
```

Специальная функция FRAN предназначена для генерации равномерно распределенных случайных чисел из интервала (—1, 1).

Формат записи

$S A = \text{FRAN}( )$

приводит каждый раз к генерации одного случайного числа. При многократном обращении последовательность будет псевдослучайна, при повторных запусках программы последовательность будет изменяться. Если для каких-либо целей (например, для отладки программы) необходима одна и та же последовательность при каждом запуске, то следует вставить в скобки аргумент 1:

$S A = \text{FRAN}(1)$

Если необходимо получить последовательность случайных чисел, равномерно распределенных на интервале (A, B), то следует применить фрагмент:

$S Z = -(B - A) * \text{FRAN}( ) + A + B / 2$

Можно также воспользоваться строкой:

$S Z = (B - A) * \text{FABS}(\text{FRAN}( )) + A$

Специальная функция ввода-вывода символьной информации в формате T FCHR(—1) преобразует символ, вводимый с кла-

виатуры, без его печати в код КОИ-7 и выводит десятичное значение кода на экран. Выполнение программы при вызове этой функции приостанавливается до нажатия какой-либо клавиши. Если в качестве аргумента будет указано десятичное значение кода, а не —1, то на экран будет выведен символ, соответствующий коду, а функция примет значение кода. Если в качестве аргумента будет присутствовать список кодов, разделенных запятыми, то на экран будет выдан список символов, а функция примет значение последнего кода. Эти операции будут производиться независимо от того, вызвали встроенную функцию оператором XECUTE или применили оператор TYPE. Отличие работы в данном случае этих двух операторов в том, что оператор TYPE влечет еще и появление на экране значения самой функции.

Фрагмент

X FCHR(68)

приводит к печати на экране

D
---

Фрагмент

T FCHR(68)

приводит к печати на экране

D 68.0000
-----------

Функция управления положением курсора имеет вид FK (X, Y), где X и Y арифметические выражения, определяющие координаты курсора на экране ( $0 \div 63$  и  $0 \div 23$  соответственно), причем за ноль считается левый верхний угол. Вызов этой функции осуществляется оператором XECUTE. Функция формирования точки на экране имеет формат FT(K, X, Y), где X и Y — арифметические значения графических координат ( $0 \div 255$  и  $0 \div 511$  соответственно), а код операции K имеет два значения: 0 — стирание, 1 — запись точки на экране.

Аналогичный формат имеет и функция формирования вектора на экране FV(K, X, Y), где указываются конечные координаты вектора. Следует иметь в виду, что начальные координаты должны быть определены ранее функцией FT.

Функция работы с общей шиной FX позволяет прочесть или установить значение ячеек памяти или регистров ЭВМ. Функция имеет три аргумента, разделенные запятыми:

первый аргумент — код операции, принимающий значение 1 — чтение, 0 — чтение по маске, —1 — запись,

второй аргумент — адрес общей шины — должен быть восьмеричным числом или именем переменной.

третий аргумент — данные — присутствует только при кодах «0» и «—1» и является десятичным числом или арифметическим выражением.

Фрагмент

T FX(1,12000)

приводит к печати на экране содержимого ячейки с номером 12000.

Фрагмент

T FX(0,12000,32)

приводит к печати содержимого пятого бита в ячейке 12000, так как в маске  $32 = 2^5$  в единицу установлен только пятый бит (считая от нулевого).

Фрагмент

X<sub>r</sub>FX(-1,12000,B2)

заносит в ячейку 12000 значение переменной B2.

Аналогично обращаются к функции работы с портом ввода-вывода FP, имеющей два аргумента — код операции и маску.

Код принимает значение:

- 0 — чтение регистра ввода по маске,
- 1 — сброс регистра вывода по маске,
- 2 — установка регистра вывода по маске,
- 3 — чтение регистра вывода по маске.

Маска является восьмеричным числом или именем переменной.

Функция, программируемая пользователем FSBR, имеет два аргумента — номер группы строк, в которых программируется функция, и параметр функции. Параметром может быть арифметическое выражение. В группе строк, отведенной под программируемую функцию, должна находиться подпрограмма, содержащая специальную переменную &, которой и передается значение параметра функции. После исчерпания группы строк или возврата из подпрограммы по оператору RETURN сама функция FSBR имеет значение, равное последнему значению переменной &.

Так, фрагмент

1.10 S X=FSBR (3,12)

1.20 T X

1.30 Q

3.10 S &=&/3;R



### 1.3. ОСОБЕННОСТИ ЯЗЫКА БЕЙСИК В БК0010

Основным языком БК0010 является язык Фокал. Вместе с тем существует возможность работы на этом компьютере и с другими языками, в частности с языком Бейсик. Эта возможность может быть реализована двумя различными способами. Для ЭВМ, имеющих только ПЗУ с интерпретатором языка Фокал, транслятор для Бейсика может быть загружен в оперативную память. Наилучшей, с нашей точки зрения, версией является транслятор «Бейсик 87», занимающий около 9 кбайт в оперативной памяти. Транслятор позволяет воспользоваться весьма урезанным вариантом языка с возможностями, сходными с возможностями Фокала. Дополнительной возможностью является работа с текстовыми константами. В отличие от чистого интерпретатора Фокала транслятор Бейсика компилирует весь текст программы во внутренний формат Бейсик-системы, что приводит к значительному ускорению времени счета. Так, одна и та же задача по программе расчета брутто-формул потребовала 15 мин для решения Фокала и 41 с — на Бейсике. Для сравнения укажем, что эта же задача считалась более 1 ч на персональном компьютере CASSIO PB-700 (Бейсик-интерпретатор) и 20 с на мини-ЭВМ SM-4 (язык Фортран). Богатейшими возможностями, но не очень высокой скоростью работы отличается версия языка Бейсик, поставляемая заводом в сменном ПЗУ. Эта версия близка к известному языку Бейсик-MSX. Имеется достаточно литературы по языку Бейсик, поэтому ограничимся кратким описанием версии.

Язык имеет два режима — непосредственный (режим мощного калькулятора) и косвенный (программный). В языке используются константы двух типов — текстовые и числовые. Числовые константы могут быть целые, вещественные с фиксированной запятой, вещественные в экспоненциальной форме, шестнадцатичные, восьмеричные, двоичные. При этом точность числовых констант может быть одинарная (семь десятичных цифр) и двойная (семнадцать десятичных цифр). Текстовая константа может содержать до 255 символов.

Помимо возведения в степень, умножения, деления, сложения и вычитания к арифметическим операциям добавлены деление по модулю и целочисленное деление.

Менее приоритетным по порядку выполнения являются операции отношения «равенство», «неравенство», «меньше»,

«больше», «меньше или равно», «больше или равно». Результатом операции сравнения является «истина» или «ложь».

К таким же результатам приводит применение логических, еще менее приоритетных, операций «NOT», «AND», «OR», «XOR», «EQV», «IMP».

Таким образом, возможно следующее построение строки:

```
10 IF (C + D)/4 = 1 OR C * D + 2 <= 17 THEN PRINT A X + B X +  
"РТУТЬ"
```

Кроме перечисленных операций имеется также большой набор числовых функций, а именно: получение абсолютного значения, целой части, дробной части, случайного числа, вычисление экспоненты, логарифма, тригонометрических функций, преобразование типов результата и др.

Работа с символьными переменными поддерживается широкими возможностями языка. Над символьными переменными можно проводить операцию конкатенации «+», все операции отношения, переводить символы в коды ASCII и обратно, вычислять длину символьной переменной, выбирать или заменять часть символьной переменной, инициализировать символьную переменную и присваивать числовой переменной значение действительного числа, содержащегося внутри символьной переменной.

Описываемая версия Бейсика содержит широкий набор для работы с цветным графическим дисплеем. Имеются операторы для окраски всего экрана в текущий цвет, окрашивания точки на экране в заданный цвет, окрашивания точки в цвет фона, определения цвета указанной точки экрана, вычерчивания линий или прямоугольников с возможностью закраски, вычерчивания окружностей, эллипсов и дуг, заливки цветом замкнутых областей.

Естественно, имеются операторы присвоения, ввода значений переменных с клавиатуры по запросу, вывода листинга на экран и принтер, вывода результатов на экран и принтер, вывода текстов программ на магнитную ленту и ввод в ЭВМ как в кодах ASCII, так и во внутреннем формате системы. Возможно редактирование строк, перенумеровка, автонумерация при вводе.

## **1.4. СОСТАВЛЕНИЕ БИБЛИОТЕКИ ПРОГРАММ НА ЯЗЫКЕ ФОКАЛ**

### **1.4.1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОНИТОРНОЙ И ОТЛАДОЧНОЙ СИСТЕМ**

Оптимальным способом использования разработанного программного обеспечения для компьютера, подобного БК0010, является составление библиотеки подпрограмм на магнитной ленте с последующим включением их в прикладные программы.

Для этого в языке Бейсик имеется специальный оператор MERGE, позволяющий к имеющейся в памяти машины программе дополнительно считать с магнитной ленты нужную вам подпрограмму\*. Язык Фокал таких возможностей не предоставляет. При считывании новой программы с магнитной ленты с помощью его оператора L G старая программа и данные будут уничтожены.

Таким образом, пользователю остаются три варианта использования библиотеки:

а) заранее решить, какая из имеющихся библиотечных программ будет использоваться, ввести ее с ленты, а новую основную рабочую программу разрабатывать и вводить после этого с клавиатуры;

б) разработать новую программу, а программу из библиотеки ввести непосредственно с клавиатуры;

в) ввести с ленты в машину основную программу, после окончания ее работы вывести данные на ленту оператором L O, ввести с ленты в память библиотечную программу и полученные данные оператором L I.

Все три способа доставляют значительные неудобства пользователю. Мы предлагаем воспользоваться программой сборки программ на Фокале, выполняющей функции редактора связей. Программа разработана не на языке высокого уровня и представляет собой массив машинных кодов. Для того, чтобы ввести ее в ЭВМ, необходимо познакомиться с работой пускового монитора и отладочной системы БК0010. Эта система описана в «Руководстве системного программиста», которое в первые годы выпуска ЭВМ было недоступно пользователю. Кратко приведем некоторые директивы монитора и отладки.

При включении ЭВМ управление передается интерпретатору языка Фокал, о чем свидетельствует звездочка \* на экране. Создатели ЭВМ предоставили Вам возможность выйти отсюда в пусковой монитор машины. Для этого надо набрать большими латинскими буквами

**P M (ВВОД)**

После этого на экране возникнет знак пускового монитора — вопросительный знак



Директивы пускового монитора можно набирать русскими или латинскими, большими или малыми буквами, заканчивая набор клавишей <ВВОД>.

---

\* В выпускаемой в настоящее время на ПЗУ версии языка Бейсик оператор MERGE предусмотрен, но не реализован.

Директива М означает «Чтение с магнитной ленты в память ЭВМ, начиная с адреса, содержащегося в заголовке файла». Если Вы намерены загрузить программу с иного адреса, то вместо директивы М следует набирать директиву М <АДРЕС ЗАГРУЗКИ>. Если допущена ошибка в адресе до нажатия клавиши <ВВОД>, то можно продолжать набор полного адреса загрузки, так как восприняты в качестве адреса будут лишь шесть последних цифр. Набор директивы М приведет к фрагменту на экране

М ИМЯ?
-----------

В ответ необходимо набрать имя файла (ошибки в наборе исправляются только клавишей <←→>), закончив его клавишей <ВВОД>. ЭВМ начнет поиск и чтение файла с этим именем. Имена проходящих на ленте файлов будут распечатаны на экране, а после правильного чтения нужного файла на экране возникнет вопросительный знак. При несовпадении контрольных сумм или нажатии клавиши <СТОП> до окончания чтения файла выводится слово «ОШИБКА».

Следующая директива пускового монитора — буква С, что означает «Старт программы с адреса загрузки». Можно произвольно выбрать адрес старта аналогично тому, как это делается в директиве М.

Еще одна директива позволяет вернуться из пускового монитора в Фокал. Эта директива соответствует набору одной любой буквы из букв латинского алфавита от А до К (или соответствующих им русских). Эта директива приводит к перезапуску системы, и все содержимое ОЗУ будет уничтожено. Директива Т переводит в режим тестов и отладки из пускового монитора и соответствует оператору Р Т в Фокале. В результате на экране появится знак «+». Далее необходимо перейти на заглавные русские буквы и набрать ТС. Теперь на экране:

•Р Т +ТС α
------------------

Последний знак официально именуется знаком денежной единицы и свидетельствует о готовности ЭВМ воспринимать директивы отладки. Директивы отладки набираются заглавными русскими буквами (кроме одной) и не требуют нажатия клавиши <ВВОД>.

Директива А позволяет установить или проконтролировать необходимый адрес в ОЗУ. Наберите «2312А» — это означает, что ЭВМ готова прочесть информацию или записать ее в об-

ласть памяти с адресом 2312. Если Вы наберете теперь директиву А, то ЭВМ ответит Вам

A = 002312

показывая текущую установку адреса. Если теперь набрать 127И, то по адресу 002312 запишется число 127. Прочесть его можно, снова набрав директиву И. Машина ответит 000127. Прочесть по директиве И можно из любой области памяти, а записать — почти в любую область ОЗУ. Почти — потому что существует системная область памяти с адресами до 1000, защищенная от записи. Защита снимается директивой Щ и восстанавливается клавишей <СТОП>. Для последовательного чтения или записи применяется директива «,» (запятая), по которой происходит запись в текущий адрес и индикация содержимого последующего адреса, который становится новым текущим. Так, последовательность директив

2000А

,

10

,

приведет к установке текущего адреса 2000, оставлению содержимого ячейки 2000 без изменений и индикации содержимого ячейки 2002, записи 10 в ячейку 2002 и индикации содержимого ячейки 2004. В результате текущий адрес станет 2004. Напомним, что последовательные адреса ячеек являются только четными числами. Директива «,» называется «Чтение/запись слова с инкрементом». Директива «—» (минус) называется «Чтение/запись слова с декрементом» и ведет к просмотру ячеек памяти в сторону уменьшения адресов. Каждая ячейка памяти соответствует машинному слову и состоит из двух байтов. «Чтение/запись байта с инкрементом» осуществляется директивой «.» (точка), а с «декрементом» — директивой «:» (двоеточие). «Записать/прочитать содержимое одного байта» можно по директиве Б, аналогично содержимому слова по директиве И. Следует учесть, что младший из двух байтов слова имеет четный адрес, совпадающий с адресом слова, а старший — на единицу больший.

Если есть необходимость передвинуть массив в памяти в другое место, то необходимо установить начальный адрес пересылаемого массива директивой А, его длину в байтах директивой Д и начальный адрес нового места директивой П. Так как массив на старом месте сохраняется, то старый и новый массивы можно аналогично сравнить директивой С. Если массивы не совпадают, то на экране появляются адреса и несовпадающее содержимое ячеек.

Прочсть содержимое массива памяти можно, указав начальный адрес директивой А и длину в байтах директивой Л.

Директива МЧ означает «Чтение с магнитной ленты». По этой директиве ЭВМ запрашивает имя файла и адрес его ввода. Если указать адрес ввода 0, то ввод будет идти, начиная с адреса, указанного в заголовке файла.

Директива МЗ означает «Запись на магнитную ленту». По этой директиве ЭВМ запрашивает имя файла, адрес вывода и длину в байтах. Если Вы создавали программу в кодах сами, то Вы, конечно, знаете ее начальный адрес и длину. Если же Вы хотите переписать на свою ленту чужую программу, то введите ее директивой МЧ с адресом 0 и после загрузки наберите:

264A4J

Ответом будут два шестизначных числа, первое из которых — адрес ввода, а второе — длина записи. Теперь ясно, что следует ответить на запросы ЭВМ по директиве МЗ. Для работы с магнитофоном есть еще директивы МП, МС, МФ — для пуска мотора, останова мотора магнитофона и фиктивного чтения соответственно.

Ошибки набора в адресах при ответе на запросы директив работы с магнитофоном устраняются продолжением набора до появления в шести последних знаках набранной строки правильного полного значения. Имена исправляются только клавишей <←→>.

Для выхода из режима отладки в Фокал применяется директива К.

Пуск программы осуществляется набором адреса запуска и латинской (вот единственная директива с латинской буквой) буквы G.

#### 1.4.2. ПРОГРАММА СБОРКИ ПРОГРАММ НА ЯЗЫКЕ ФОКАЛ

Программа написана в кодах. Для ввода программы наберите 36000A и далее числа из табл. 1.1 по директиве «,». Тщательно проверьте набранные цифры. Исправьте ошибки с помощью директив А и И. Подключите магнитофон на запись. Выведите программу на ленту директивой МЗ, указав адрес 36000, длину 1250 и имя заглавными русскими буквами ФОСБОР.

Правила пользования программой простые. Введите ее по имени пусковым монитором и запустите директивой С, либо введите и запустите директивами отладки МЧ и 36000G. ЭВМ запросит у Вас имя первой из собираемых программ. Подключите магнитофон к ЭВМ и укажите имя программы. Далее сделайте то же самое со второй программой. Включите магнитофон на запись, укажите имя и объединенная программа будет

# ТАБЛИЦА 1.1. Текст программы ФОСБОР в машинных кодах

Первые четыре цифры адреса записаны в левом столбце таблицы, последняя пятая цифра адреса — над каждым из четырех последующих столбцов.

Адрес	---0	---2	---4	---6
3600-	104014	010701	062701	000512
3601-	012702	001400	104020.	010701
3602-	062701	000534	012702	001400
3603-	104020	010701	062701	000556
3604-	012702	001400	104020	010701
3605-	062701	000602	012702	001400
3606-	104020	010701	062701	000656
3607-	012702	001400	104020	012700
3610-	000012	104016	010701	062701
3611-	000676	012702	001400	104020
3612-	012700	000012	104016	005005
3613-	004737	100536	123727	000321
3614-	000002	001760	123727	000321
3615-	000004	001754	013703	000264
3616-	013704	000266	010467	001060
3617-	060304	010405	010701	062701
3620-	000664	012702	001400	104020
3621-	012700	000012	104016	004737
3622-	100536	123727	000321	000002
3623-	001761	123727	000321	000004
3624-	001755	012702	001752	010203
3625-	061202	062702	000002	001373
3626-	013702	000264	160337	000264
3627-	061237	000264	013713	000264
3630-	063767	000266	000742	010267
3631-	000626	162767	001752	000620
3632-	010203	061202	062702	000002
3633-	020267	000604	001371	010313
3634-	062713	000002	005413	010701
3635-	062701	000572	012702	001400
3636-	104020	010701	062701	000644
3637-	112702	001400	104020	012701
3640-	000326	012702	000020	112721
3641-	000040	077203	012701	000320
3642-	012721	000002	012721	001752
3643-	016721	000614	012702	005020
3644-	104010	005301	112721	000040
3645-	012701	000320	104036	012701
3646-	000320	012737	000001	000320
3647-	104036	012704	100000	077401
3650-	012737	000002	000320	012701
3651-	000320	104036	000000	006233
3652-	167753	170355	167357	173757
3653-	160753	170040	167762	171347
3654-	166741	020355	167746	160753
3655-	160754	000003	000012	027355
3656-	027354	172764	161362	173757
3657-	177351	160454	160456	166456
3660-	171341	167351	177351	173745
3661-	000003	000012	162754	164756

Адрес	---0	---2	---4	---6
3662-	163756	160762	020344	034463
3663-	026463	034466	032455	026066
3664-	032463	026462	030066	034055
3665-	001467	000012	000012	000233
3666-	167756	162755	160762	171440
3667-	171364	165757	173440	167764
3670-	167762	020352	171360	163757
3671-	160762	166755	020371	167744
3672-	173354	174756	161040	172371
3673-	020370	167742	174354	162773
3674-	000003	000012	167756	162755
3675-	167762	020367	172363	167762
3676-	020353	162760	173762	165357
3677-	170040	167762	171347	166741
3700-	174755	000003	000012	171360
3701-	163751	172357	173757	172370
3702-	020345	160755	167347	172351
3703-	163357	167357	171440	170040
3704-	171345	167767	020352	171360
3705-	163757	160762	166755	165357
3706-	000003	000012	171360	163751
3707-	172357	173757	172370	020345
3710-	160755	167347	172351	163357
3711-	167357	171440	020357	172367
3712-	171357	165357	170040	167762
3713-	171347	166741	167755	001752
3714-	000000	165767	160354	164776
3715-	162764	166440	163741	164756
3716-	167764	167746	020356	160756
3717-	175040	170341	171751	020370
3720-	175050	170341	171751	173771
3721-	162741	171764	020361	173744
3722-	020341	160762	160772	001451
3723-	000012	167756	167767	020345
3724-	166751	037761	001440	000003

записана два раза. Понятно, что в этих программах должны быть разные номера строк. Кроме того, требуется, чтобы номера строк второй программы были больше номеров строк первой. Если это условие не выполняется, то воспользуйтесь вначале программой перенумеровки строк.

#### 1.4.3. ПРОГРАММА ПЕРЕНУМЕРОВКИ СТРОК В ПРОГРАММАХ НА ЯЗЫКЕ ФОКАЛ

Ввод и запуск этой программы аналогичен предыдущей. Адрес ввода 36000. Длина записи 1150, имя ФОНОМ. Текст программы находится в табл. 1.2. Программа запросит имя вводимой с магнитофона программы, требуемый сдвиг и новое имя,



# ТАБЛИЦА 1.2. Текст программы ФОНОМ в машинных кодах

Первые четыре цифры адреса записаны в левом столбце таблицы, последняя пятая цифра адреса — над каждым из четырех последующих столбцов.

Адрес	---0	---2	---4	---6
3600-	104014	010701	062701	000446
3601-	012702	001400	104020	010701
3602-	062701	000520	012702	001400
3603-	104020	010701	062701	000542
3604-	012702	001400	104020	010701
3605-	062701	000570	012702	001400
3606-	104020	012700	000012	104016
3607-	005005	004737	100536	123727
3610-	000321	000002	001760	123727
3611-	000321	000004	001754	010701
3612-	062701	000570	012702	001400
3613-	104020	012700	000012	104016
3614-	012701	000320	012702	005003
3615-	104010	005002	012701	000320
3616-	121127	000055	001003	012702
3617-	000001	105201	112103	121127
3620-	000012	001414	162703	000060
3621-	006303	010300	006303	006303
3622-	060300	111103	060300	162700
3623-	000060	000403	114100	162700
3624-	000060	005702	001401	105400
3625-	012701	001752	062701	000002
3626-	063701	001752	000300	060061
3627-	000002	061101	062701	000002
3630-	001372	010701	062701	000504
3631-	012702	001400	104020	012701
3632-	000326	012702	000020	112721
3633-	000040	077203	012701	000320
3634-	012721	000002	012721	001752
3635-	013721	000266	012702	005020
3636-	104010	005301	112721	000040
3637-	012701	000320	104036	012701
3640-	000320	012737	000001	000320
3641-	104036	012704	100000	077401
3642-	012737	000002	000320	012701
3643-	000320	104036	010701	062701
3644-	000426	012702	001400	104020
3645-	000000	006233	020040	162760
3646-	162762	172756	162755	167762
3647-	165767	020341	172363	167762
3650-	020353	171360	163757	160762
3651-	166755	020371	020040	020040
3652-	020040	020040	020040	020040
3653-	167746	160753	160754	000003
3654-	000012	027355	027354	172764
3655-	161362	173757	177351	160454
3656-	160456	166456	171341	167351
3657-	177351	173745	000003	000012
3660-	000233	162754	164756	163756
3661-	160762	020344	034463	026463

Адрес	---0	---2	---4	---6
3662-	034466	032455	026066	032463
3663-	026462	030066	034055	001467
3664-	000012	000012	171360	163751
3665-	172357	173757	172370	020345
3666-	160755	167347	172351	163357
3667-	167357	171440	170040	167762
3670-	171347	166741	167755	001752
3671-	000012	160756	162742	164762
3672-	162764	173440	166345	177351
3673-	167351	020365	166763	176745
3674-	167345	170751	163440	172762
3675-	170360	171440	171364	165757
3676-	024040	167755	167366	020357
3677-	172357	164762	160743	162764
3700-	174354	167756	024745	000003
3701-	000012	165767	160354	164776
3702-	162764	175040	170341	171751
3703-	020370	160755	167347	172351
3704-	163357	167357	026341	167756
3705-	167767	020345	166751	037761
3706-	003440	000003	000012	000233
3707-	003407	003407	003407	003407
3710-	162756	175040	161341	162365
3711-	172370	020345	175351	162755
3712-	164756	174364	160440	171344
3713-	171745	020341	062760	162762
3714-	167750	167744	005367	000003

а затем запишет новую программу на ленту. Программа изменяет номера групп строк. Никакие номера строк, упоминаемые в операторах переходов, программа не меняет. Следует помнить об этом и изменить их в программе на Фокале.

Если в вашей библиотечной подпрограмме много операторов переходов, а Вы собираетесь часто ее использовать, то есть смысл воспользоваться тем, что адресация в операторах Фокала допускается вычисляемая.

В этом случае Вы в каждой библиотечной подпрограмме во всех операторах переходов указываете не адрес, а переменную, которой перед этим присваивается значение не истинного адреса, а истинного плюс некоторая переменная. Лучше всего под имя этой переменной всегда резервировать слово OFFSET (или OF). При подключении такой подпрограммы к основной с участием программы перенумеровки строк остается только ввести в тело основной программы оператор присвоения переменной OFFSET значения, равного величине сдвига номеров групп. Конечно, каждый пользователь волен устанавливать удобные

ему имена программ, но мы не рекомендуем это делать для системных программ, таких, как приведенные ФОНОМ и ФОСБОР, так как по мере роста Вашей библиотеки и обмена с другими пользователями произойдет полная путаница.

Программы ФОНОМ и ФОСБОР написаны в позиционно-независимом коде. Это означает, что при загрузке в память ЭВМ их можно сдвигать относительно адреса 36000 в заголовке файла. Это позволяет для удобства загрузить обе программы одновременно в ОЗУ при компоновке много сегментных программ и соответственно просто запускать то одну, то другую. Естественно, необходимо следить, чтобы программы не перекрылись между собой и не произошло наложения на текст рабочих программ на Фокале. Следует помнить, что начало собственного текста программ на Фокале располагается по адресу 20000.

Программы ФОНОМ и ФОСБОР написаны с участием А. А. Мариничева.

## **1.5. ОРГАНИЗАЦИЯ ВЫВОДА ИНФОРМАЦИИ**

### **1.5.1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАФИЧЕСКОГО РЕЖИМА**

Вывод информации с помощью операторов языка Фокал возможен только на экран телевизора. При этом работа с текстовой информацией обеспечена достаточно. Работа же с графической информацией возможна только с помощью функций FT и FV. Эти функции работают медленно и не всегда удобны. Вместе с тем в БК0010 имеется графический режим, который можно вызвать с клавиатуры.

Нажатием клавиши <ГРАФ> на пленочной клавиатуре БК0010 ЭВМ переводится в графический режим. Нажимая клавиши <ЗАП> и <СТИР>, можно, передвигая крестообразный курсор по экрану, рисовать и стирать горизонтальные линии. Сброс режимов достигается повторным нажатием на клавиши.

Если ввести машину в режим редактирования клавишей <РЕД>, то доступными станут восемь направлений.

Вместо того, чтобы передвинуть курсор на несколько позиций в какую-либо сторону многократным нажатием соответствующей клавиши, можно последовательно набрать число позиций, уменьшенное на единицу, и нажать один раз клавишу направления.

Таким образом, можно построить на экране любую фигуру. Для того, чтобы передать в память машины программу построения фигуры, следует работать в режиме блокировки редактирующих символов (клавиша <БЛОК РЕД>). В этом режиме не происходит перехода в графический режим и соответствующего движения курсора по экрану. Вместо этого подряд в строку записываются редактирующие символы, причем режимами ГРАФ, ЗАП и СТИР соответствуют инвертированные заглавные



линией или различным пунктиром. Исходными данными для построения графиков служит массив данных X(I).

Программа GRAPH разработана с участием И. Б. Тампеля.

### Программа GRAPH (Фокал)

98.01 X FCHR(12)

98.05 T "

98.10 X FK(4.00)

98.11 T "МНОГООКОННЫЙ ПОСТРОИТЕЛЬ ГРАФИКОВ

(нажмите клавишу)"

98.12 X FCHR(-1)

98.13 D 98.99;A "Расположены ли выводимые значения в виде X(I) ? (YES/NO)", YES

98.14 I (YES - ØYES) 98.15, 98.21, 98.15

98.15 D 98.99;T "Расположите значения, по которым строится график в виде X(I)"

98.16 Q

98.21 D 98.99;A "Левый верхний угол окна X =", X1

98.22 D 98.99;A "Левый верхний угол окна Y =", Y1

98.23 D 98.99;A "Правый верхний угол окна X =", X2

98.24 D 98.99;A "Правый верхний угол окна Y =", Y2

98.25 D 98.99;A "Вывести график от индекса I =", N1

98.26 D 98.99;A "Вывести график до индекса I =", N2

98.27 D 98.99;A "Максимальное значение в окне", MA;D 98.99;D 98.60

98.28 D 98.99;A "Проводить оси ? (YES/NO)", AX

98.29 I (AX - ØYES) 98.3, 98.98.31, 98.3

98.30 S AX = Ø;G 98.4

98.31 S AX = 1;D 98.99;A "Ось ординат провести в точке I =", N0

98.32 D 98.99;A "Ось абсцисс провести через значение", M0

98.33 D 98.99;A "Цена деления оси абсцисс", NX

98.34 D 98.99;A "Цена деления оси ординат", MY

98.35 D 98.99;A "Проводить координатную сетку ? (Yes/No)", S9

98.36 I (S9 - ØYES) 98.39, 98.37, 98.39

98.37 S S9 = 1;G 98.4

98.39 S S9 = Ø

98.40 D 98.99;A "Проводить график сплошной линией ? (Yes/No)", TI

98.41 I (TI - ØYES) 98.42, 98.44, 98.42

98.42 D 98.99;A "Число точек в линии", TI;D 98.99;

A "Число точек в разрыве", W9

98.43 G 98.5

98.44 S TI = Ø

98.50 D 99;D 98.99;G 98.11

98.60 A "Минимальное значение", M1

98.99 D 98.1;D 98.05;D 98.1

99.01 S K9 = (Y1 - Y2)/(MA - MI);S A9 = Y1 - K9 \* MA;

S D9 = (N2 - N1)/(X2 - X1)

99.03 X FT(Ø, X1, K9 \* X(N1) + A9)

99.04 I (- TI) 99.7  
 99.10 F I9 = 1, X2 - X1; D 99.55  
 99.11 I (AX) 99.13, 99.5  
 99.13 S X9 = (N0 - N1)/D9 + X1; S Y9 = K9 \* M0 + A9  
 99.15 X FT(1, X1, Y9); X FV(1, X2, Y9); X FT(1, X9, Y1); X FV(1, X9, Y2)  
 99.17 I (NX) 99.19, 99.27; S T9 = 99.59 + S9 \* 0.06  
 99.19 S N9 = FITR ((N0 - N1)/NX); S M9 = NX/D9;  
     S D9 = FITR((N2 - N0)/NX)  
 99.21 F I9 = 0, N9; S A9 = X9 - M9 \* I9; D T9  
 99.23 F I9 = 0, D9; S A9 = X9 + M9 \* I9; D T9  
 99.27 I (MY) 99.29, 99.5; S T9 = 99.61 + S9 \* 0.06  
 99.29 S N9 = FITR((M0 - M1)/MY); S M9 = - MY \* K9;  
     S D9 = FITR((MA - M0)/MY)  
 99.31 F I9 = 0, N9; S A9 = Y9 + M9 \* I9; D T9  
 99.33 F I9 = 0, D9; S A9 = Y9 - M9 \* I9; D T9  
 99.50 R  
 99.55 S X9 = D9 \* I9; S Y9 = FITR(X9 + 1E - 5); S N9 = N1 + Y9; D 99.57  
 99.57 X FT(1, X1 + I9, K9 \* [X(N9) + (X(N9 + 1) - X(N9)) \* (X9 - Y9)] + A9)  
 99.59 X FT(1, A9, Y9 - 3); X FV(1, A9, Y9 + 3)  
 99.61 X FT(1, X9 - 3, A9); X FV(1, X9 + 3, A9)  
 99.65 F J9 = Y1, 8, Y2; X FT(1, A9, J9)  
 99.67 F J9 = X1, 8, X2; X FT(1, J9, A9)  
 99.70 S G9 = (X2 - X1 + 1)/(TI + W9)  
 99.72 F J9 = 1, G9; S L9 = (J9 - 1) \* (TI + W9); D 99.75  
 99.73 S I9 = I9 + W9; D 99.55  
 99.74 G 99.11  
 99.75 F I9 = L9, L9 + TI - 1; D 99.55

### Программа GRAPH (Бейсик)

```

10 PRINT CHR$(12)
20 PRINT CHR$(155)
30 GOSUB 510
40 PRINT "МНОГООКОННЫЙ ПОСТРОИТЕЛЬ ГРАФИКОВ
    (нажмите клавишу)"
50 A$ = INKEY$
60 IF A$ = "" GOTO 50
70 GOSUB 510
80 INPUT "Расположены ли выводимые значения в виде X(1) (Y/N)"; A$
90 IF A$ = "N" GOTO 550 ELSE IF A$ < ">" GOTO 70
100 GOSUB 510
110 INPUT "Левый верхний угол окна X = "; X1
120 GOSUB 510
130 INPUT "Левый верхний угол окна Y = "; Y1
140 GOSUB 510
150 INPUT "Правый верхний угол окна X = "; X2
160 GOSUB 510
  
```

```

170 INPUT "Правый верхний угол окна Y = ";Y2
180 GOSUB 510
190 INPUT "Вывести график от индекса I";N1
200 GOSUB 510
210 INPUT "Вывести график до индекса I";N2
220 GOSUB 510
230 INPUT "Максимальное значение в окне";MA
240 GOSUB 510
250 INPUT "Минимальное значение в окне";MI
260 GOSUB 510
270 INPUT "Проводить оси (Y/N)";AХ
280 IF AХ = "N" THEN AX = 0 ELSE IF AХ < "Y" GOTO 260
    ELSE AX = 1
290 IF AX = 0 GOTO 410
300 GOSUB 510
310 INPUT "Ось ординат провести в точке I = ";N0
320 GOSUB 510
330 INPUT "Ось абсцисс провести через значение";M0
340 GOSUB 510
350 INPUT "Цена деления оси абсцисс";NX
360 GOSUB 510
370 INPUT "Цена деления оси ординат";MY
380 GOSUB 510
390 INPUT "Проводить координатную сетку (Y/N)";AХ
400 IF AХ = "N" THEN S9 = 0 ELSE IF AХ < "Y" GOTO 380
    ELSE S9 = 1
410 GOSUB 510
420 INPUT "Проводить график сплошной линией (Y/N)";AХ
430 IF AХ = "N" THEN TI = 1 ELSE IF AХ < "Y"
    GOTO 410 ELSE TI = 0
440 IF TI = 0 GOTO 490
450 GOSUB 510
460 INPUT "Число точек в линии";TI
470 GOSUB 510
480 INPUT "Число точек в разрыве";W9
490 GOSUB 590
500 GOTO 30
510 LOCATE 4,0
520 PRINT "
530 LOCATE 4,0
540 RETURN
550 GOSUB 510
560 PRINT "Расположите данные, по которым строится график,
    в виде X(I)"
570 PRINT CHR$(155)
580 END
590 K9 = (Y1 - Y2)/(MA - MI)

```

```

600 A9 = Y1 - K9 * MA
610 D9 = (N2 - N1) / (X2 - X1)
620 IF T1 = 0 GOTO 730
630 G9 = (X2 - X1 + 1) / (T1 + W9)
640 FOR J9 = 1 TO G9
650 L9 = (J9 - 1) * (T1 + W9)
660 FOR I9 = L9 TO L9 + T1 - 1
670 GOSUB 1060
680 NEXT I9
690 NEXT J9
700 I9 = I9 + W9
710 GOSUB 1060
720 GOTO 760
730 FOR I9 = 1 TO X2 - X1
740 GOSUB 1060
750 NEXT I9
760 IF AX = 0 THEN RETURN
770 X9 = (N0 - N1) / D9 + X1
780 Y9 = K9 * M0 + A9
790 LINE (X1, Y9) - (X2, Y9)
800 LINE (X9, Y1) - (X9, Y2)
810 IF NX = 0 GOTO 930
820 N9 = INT((N0 - N1) / NX)
830 M9 = NX / D9
840 D9 = INT((N2 - N0) / NX)
850 FOR I9 = 0 TO N9
860 A9 = X9 - M9 * I9
870 IF S9 = 0 THEN LINE (A9, Y9 - 3) - (A9, Y9 + 3) ELSE GOSUB 1120
880 NEXT I9
890 FOR I9 = 0 TO D9
900 A9 = X9 + M9 * I9
910 IF S9 = 0 THEN LINE (A9, Y9 - 3) - (A9, Y9 + 3) ELSE GOSUB 1120
920 NEXT I9
930 IF MY = 0 THEN RETURN
940 N9 = INT((M0 - M1) / MY)
950 D9 = INT((MA - M0) / MY)
960 M9 = -MY * K9
970 FOR I9 = 0 TO N9
980 A9 = Y9 + M9 * I9
990 IF S9 = 0 THEN LINE (X9 - 3, A9) - (X9 + 3, A9) ELSE GOSUB 1160
1000 NEXT I9
1010 FOR I9 = 0 TO D9
1020 A9 = Y9 - M9 * I9
1030 IF S9 = 0 THEN LINE (X9 - 3, A9) - (X9 + 3, A9) ELSE GOSUB 1160
1040 NEXT I9
1050 RETURN
1060 X9 = D9 * I9

```



```

1070 Y9 = INT(X9 + 1E - 5)
1080 N9 = N1 + Y9
1090 K8 = K9 * (X(N9) + (X(N9 + 1) - X(N9)) * (X9 - Y9)) + A9
1100 PSET (X1 + I9, K8)
1110 RETURN
1120 FOR J9 = Y1 TO Y2 STEP 8
1130 PSET (A9, J9)
1140 NEXT J9
1150 RETURN
1160 FOR J9 = X1 TO X2 STEP 8
1170 PSET (J9, A9)
1180 NEXT J9
1190 RETURN

```

## 2. МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

### 2.1. НЕКОТОРЫЕ НЕОБХОДИМЫЕ ПОНЯТИЯ

Напомним некоторые понятия, необходимые для понимания методов статистической обработки.

**Вероятность.** Мы проводим некоторое число  $N$  опытов. В  $n$  случаях результатом опыта является событие  $A$ . Вероятность наступления события  $A$  определяется:

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} (n/N). \quad (2.1)$$

**Дискретное распределение.** В результате опыта возможно появление одного из событий  $A_i$ . Таким событием может быть, в частности, значение дискретной величины, такой как, например, число атомов в молекуле. Каждому событию  $A_i$  можно сопоставить определенную вероятность его появления  $P_i$ . Совокупность значений  $P_i$  и является дискретным распределением вероятности. Допустим, мы провели  $N$  опытов, в результате чего каждое событие  $A_i$  наблюдалось  $n_i$  раз.

$$P_i = n_i/N \geq 0. \quad (2.2)$$

Так как в результате каждого опыта наблюдалось какое-либо событие, то

$$\sum_i n_i = N, \quad (2.3)$$

откуда следует, что

$$\sum_i P_i = 1. \quad (2.4)$$

**Функция распределения и плотность вероятности.** Допустим, в результате опыта ответ должен получиться не в виде дискрет-

ного события, а в виде числовой величины, причем эта величина может принимать сколь угодно близкие значения. Таких возможных значений окажется бесчисленное множество. В этом случае не имеет смысла говорить о какой-либо вероятности появления конкретного значения. Для непрерывной величины говорят о вероятности появления ее в интервале  $(-\infty, x)$ . Функцию, описывающую эту вероятность, называют функцией распределения:

$$F_X(x) = P(-\infty < X < x). \quad (2.5)$$

Легко заметить, что вероятность появления значения в интервале  $(x_0, x_1)$  равна разности функций распределения для этих точек:

$$P(x_0 < X < x_1) = F_X(x_1) - F_X(x_0). \quad (2.6)$$

Введем понятие плотности вероятности как

$$f_X(x) = \frac{dF_X(x)}{dx}. \quad (2.7)$$

Видно, что

$$P(x_0 < X < x_1) = \int_{x_0}^{x_1} f_X(x) dx. \quad (2.8)$$

Заметим, что  $F_X(x)$  — неубывающая функция, так как вероятность попадания в широкий интервал значений не меньше, чем вероятность попадания в узкий. Следовательно, плотность вероятности — функция неотрицательная. Полная вероятность появления любого значения равна единице, следовательно, и плотность распределения нормирована на единицу:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_X(x) dx = 1. \quad (2.9)$$

Видно, что между понятиями дискретного распределения вероятности и плотностью вероятности есть глубокая аналогия, несмотря на их различие.

**Математическое ожидание случайной величины.** Представим себе, что некая дискретная величина  $A$  может принимать  $R$  значений. Каково же среднее значение этой величины? Для ответа на этот вопрос недостаточно знать сами значения. Пусть в  $N$  опытах наблюдались  $n_i$  значений  $A_i$  для всех  $R$  значений  $i$ . Тогда математическое ожидание случайной величины, т. е. ее среднее значение с учетом частоты появления в опытах будет:

$$M(A) = \sum_{i=1}^R \frac{n_i A_i}{N} = \sum_{i=1}^R P_i A_i. \quad (2.10)$$

Аналогично, для непрерывной величины:

$$M(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} x f_X(x) dx. \quad (2.11)$$

Получим плотность вероятности  $f_{\psi(x)}$  функции  $\psi(x)$  случайной величины  $X$ . Вероятность попадания величины  $X$  в интервал  $(x_0, x_1)$  однозначно соответствует вероятности попадания функции  $\psi(x)$  в интервал  $\psi(x_0), \psi(x_1)$ , независимо от конкретных значений границ интервала  $x_0$  и  $x_1$ :

$$\int_{x_0}^{x_1} f_X(x) dx = \int_{\psi(x_0)}^{\psi(x_1)} f_{\psi(x)}(x) d\psi(x), \quad (2.12)$$

откуда

$$f_{\psi(x)}(x) = f_X(x) / \psi'(x). \quad (2.13)$$

Математическое ожидание функции:

$$M(\psi(x)) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) f_{\psi(x)}(x) d\psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) f_X(x) dx. \quad (2.14)$$

Аналогично

$$M(\psi(A)) = \sum_{i=1}^R P_i \psi(A_i). \quad (2.15)$$

**Дисперсия.** Дисперсия величины  $D(x)$  характеризует ее разброс вокруг математического ожидания этой величины и определяется как математическое ожидание квадрата разности между величиной и ее математическим ожиданием. Из выражения (2.14) получаем:

$$D(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} [x - M(x)]^2 f(x) dx. \quad (2.16)$$

Кроме дисперсии употребляется понятие *стандартного отклонения*:

$$\sigma(x) = \sqrt{D(x)}. \quad (2.17)$$

**Оценка параметра.** Оценка параметра есть случайная величина, построенная по какому-то закону по наблюдаемым выборочным значениям. При построении оценки следует стремиться к тому, чтобы математическое ожидание оценки параметра было равно самому параметру. Такая оценка называется *несмещенной*. Если с увеличением числа выборочных значений  $n$ , по которым строится оценка, ее дисперсия стремится к нулю, то такая оценка называется *состоятельной*. Оценку математиче-

ского ожидания следует строить как среднее арифметическое  $\bar{x}$  выборочных значений  $x_i$  случайной величины  $x$ :

$$\hat{M}(x) \equiv \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (2.18)$$

Такая оценка является несмещенной и состоятельной, так как известно, что

$$M(\bar{x}) = M(x), \quad (2.19)$$

$$D(\bar{x}) = \frac{1}{n} D(x). \quad (2.20)$$

Из выражения (2.20) следует, что увеличение числа опытов приводит к повышению точности оценки по выборочному среднему.

Оценка дисперсии строится аналогично:

$$\hat{D}(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - M(x))^2. \quad (2.21)$$

Следует помнить, что в большинстве экспериментов неизвестно математическое ожидание величины. В этом случае на его место подставляется его оценка. Для того, чтобы опять оценка была несмещенной, следует изменить нормировочный множитель:

$$\hat{D}(x) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2. \quad (2.22)$$

**Гистограмма.** Выражения, описывающие дискретные распределения или плотности вероятности, являются истинными законами, в соответствии с которыми образуются совокупности выборочных значений. Вместе с тем эти законы носят не детерминированный, а вероятностный характер.

В свою очередь по случайному ряду выборочных значений появляется возможность построить эмпирический закон распределения, являющийся аналогом истинного. Такой выборочный закон строится в виде совокупности значений, принимаемых дискретной величиной в эксперименте, и относительных частот их появления. Для непрерывной случайной величины вводятся частичные интервалы значений величины и соответствующие относительные частоты появления выборочных значений в интервалах. Эмпирический закон распределения случайной величины графически удобно представить, откладывая по оси абсцисс сами дискретные значения, на которые опираются вертикальные отрезки длинами, равными относительным частотам появления значений. Эмпирическую плотность вероятности для непрерыв-

ной величины графически представляют в виде гистограммы — совокупности прямоугольников, основаниями которых являются частичные интервалы значений, а площадями — относительные частоты.

Ниже предложены некоторые программы, позволяющие рассчитать оценки математического ожидания и дисперсии по выборочным значениям, а также построить эмпирические законы распределения:

программа расчета оценок математического ожидания и дисперсии по  $n$  точкам — STAT1;

программа расчета текущих оценок математического ожидания и дисперсии — STAT2;

программа построения эмпирического закона распределения дискретной случайной величины — STAT3;

программа построения гистограммы — STAT4.

#### Программа STAT1 (Фокал)

```

1.10 T %3.00,"          РАСЧЕТ",!
1.20 T "ОЦЕНОК МАТОЖИДАНИЯ",!
1.30 T "          И",!
1.40 T "          ДИСПЕРСИИ",!,!
1.50 A "Число отсчетов",N
1.60 F I=1,N;T "отсчет", I;A O(I)
1.70 S S=0
1.80 S D=0
1.90 F I=1,N;S S=S+O(I)
2.01 S S=S/N
2.10 A " Известно истинное матожидание ? (Y/N) ",Y
2.20 I (Y-0Y) 2.3,2.6
2.30 F I=1,N;S D=D+(O(I)-S)^2
2.40 S D=D/(N-1)
2.50 G 2.9
2.60 A "Матожидание ?",M
2.70 F I=1,N;S D=D+(O(I)-M)^2
2.80 S D=D/N
2.90 T %8.04, "Оценка матожидания :",S,! "Оценка дисперсии :",D

```

#### Программа STAT1 (Бейсик)

```

10 DIM F(100)
20 PRINT "          РАСЧЕТ"
30 PRINT "ОЦЕНОК МАТОЖИДАНИЯ"
40 PRINT "          И"
50 PRINT "          ДИСПЕРСИИ"
60 PRINT
70 INPUT "ЧИСЛО ОТСЧЕТОВ";N%

```

```

80 S = 0
90 D = 0
100 FOR I% = 1 TO N%
110 PRINT "ОТСЧЕТ"; I%
120 INPUT F(I%)
130 S = S + F(I%)
140 NEXT I%
150 S = S/N%
160 INPUT "ИЗВЕСТНО ИСТИННОЕ МАТОЖИДАНИЕ (Y/N)"; Y%
170 IF Y% = "Y" GOTO 240
180 FOR I% = 1 TO N%
190 IF F(I%) = S GOTO 210
200 D = D + (ABS(F(I%) - S))^2
210 NEXT I%
220 D! = D/(N% - 1)
230 GOTO 300
240 INPUT "МАТОЖИДАНИЕ"; M
250 FOR I% = 1 TO N%
260 IF F(I%) = M GOTO 280
270 D = D + (ABS(F(I%) - M))^2
280 NEXT I%
290 D! = D/N%
300 S! = S
310 PRINT "ОЦЕНКА МАТОЖИДАНИЯ", S!
320 PRINT "ОЦЕНКА ДИСПЕРСИИ ", D!

```

### Контрольные примеры

- |  |  |
|--|--|
| <p>1. Число отсчетов: 5<br/>         Отсчеты: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5<br/>         Истинное матожидание неизвестно<br/>         Оценка матожидания: 1.3000<br/>         Оценка дисперсии: 0.0250</p> | <p>2. Число отсчетов: 5<br/>         Отсчеты: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5<br/>         Истинное матожидание известно и равно 1.3<br/>         Оценка матожидания: 1.3000<br/>         Оценка дисперсии: 0.0200</p> |
|--|--|

### Программа STAT2 (Фокал)

```

2.10 T " РАСЧЕТ", I
2.20 T " ТЕКУЩИХ ОЦЕНОК МАТОЖИДАНИЯ И", I
2.30 T " ДИСПЕРСИИ", I, I
2.40 S N = 0; S S = 0; S S2 = 0; D 2.5; D 2.6; D 2.8
2.50 A "Текущий отсчет", 0
2.60 S S = S + 0
2.70 S S2 = S2 + 0^2
2.80 S N = N + 1
2.90 T %8.04, "Текущая оценка матожидания", S/N, I
3.01 T "Текущая оценка дисперсии ", -(S/N)^2 * N/(N - 1) + S2/(N - 1), I
3.02 T %3.00, "Всего отсчетов", N, I, I
3.20 G 2.5

```

### Программа STAT2 (Бейсик)

```

10 PRINT "                РАСЧЕТ"
20 PRINT "ТЕКУЩИХ ОЦЕНОК МАТОЖИДАНИЯ И"
30 PRINT "                ДИСПЕРСИИ"
40 PRINT
50 N=0
60 S=0
70 S2=0
80 GOSUB 140
90 GOSUB 140
100 PRINT "ТЕКУЩАЯ ОЦЕНКА МАТОЖИДАНИЯ";S/N
110 PRINT "ТЕКУЩАЯ ОЦЕНКА ДИСПЕРСИИ";
    S2/(N-1)-S*S/N/(N-1)
120 PRINT "ВСЕГО ОТСЧЕТОВ",N
130 GOTO 90
140 INPUT "ТЕКУЩИЙ ОТСЧЕТ";F
150 S=S+F
160 S2=S2+F*F
170 N=N+1
180 RETURN

```

### Контрольный пример

Для отсчетов 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5  
 Текущая оценка матожидания: 1.3000  
 Текущая оценка дисперсии: 0.0250  
 Всего отсчетов: 5

### Программа STAT3 (Фокал)

```

1.10 T "ЭМПИРИЧЕСКИЙ ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ",1
1.20 T "ДИСКРЕТНОЙ СЛУЧАЙНОЙ ВЕЛИЧИНЫ",1,1
1.30 A "Введите число различных значений дискретной
    величины",B;S N=0
1.40 F I=1,B;A 1,"Значение величины",V(I),
    "Число реализаций",C(I);S N=N+C(I)
1.50 F I=1,B;S C(I)=C(I)/N
1.60 X FCHR(12)
1.70 S M1=1E8;S M2=-1E8;S M3=-1E8
1.80 F I=1,B;D 3
2.10 S K=500/(M2-M1)
2.20 X FT(1,0,200); X FV(1,512,200)
2.30 F I=1,B;X FT(1,(V(I)-V(1))*K+6,200);
    X FV(1,(V(I)-V(1))*K+6,150*(1-C(I)/M3)+50)
2.40 F I=2,B;X FK((V(I)-V(1))*K/8-3,22);T %3.00,V(I);
    X FK(-4,21);T V(I)
2.50 X FK(-2,0);T %3.02,C(I);F I=2,B;
    X FK((V(I)-V(1))*K/8-4,1);T C(I)
3.01 I (V(I)-M1) 3.1;G 3.2

```

3.10 S  $M1 = V(I)$   
 3.20 I ( $M2 - V(I)$ ) 3.3;G 3.4  
 3.30 S  $M2 = V(I)$   
 3.40 I ( $M3 - C(I)$ ) 3.5;R  
 3.50 S  $M3 = C(I)$

### Программа STAT3 (Бейсик)

```

10 DIM V(100), C(100), CI(100)
20 PRINT "ЭМПИРИЧЕСКИЙ ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ";
30 PRINT " ДИСКРЕТНОЙ СЛУЧАЙНОЙ ВЕЛИЧИНЫ"
40 PRINT
50 PRINT "Введите число различных значений";
60 INPUT "дискретной величины";B
70 N=0
80 FOR I=1 TO B
90 INPUT "Значение величины";V(I)
100 INPUT "Число реализаций";C(I)
110 N=N+C(I)
120 NEXT I
130 FOR I=1 TO B
140 C(I)=C(I)/N
150 NEXT I
160 PRINT CHR$(12)
170 PRINT CHR$(155)
180 M1=1E8
190 M2=-1E8
200 M3=-1E8
210 FOR I=1 TO B
220 IF V(I)<M1 THEN M1=V(I)
230 IF M2<V(I) THEN M2=V(I)
240 IF M3<C(I) THEN M3=C(I)
250 NEXT I
260 K=500/(M2-M1)
270 LINE (0,200)-(512,200)
280 FOR I=1 TO B
290 LINE ((V(I)-V(1))*K+6,200)-((V(I)-V(1))*K+6,
      150*(1-C(I)/M3)+50)
300 C%=C(I)*100
310 CI(I)=C%/100
320 NEXT I
330 FOR I=2 TO B
340 PRINT AT ((V(I)-V(1))*K/8-3,22);V(I)
350 PRINT AT ((V(I)-V(1))*K/8-3,1);CI(I)
360 NEXT I
370 PRINT AT (0,22);V(1)
380 PRINT AT (0,1); CI(1)
390 PRINT CHR$(155)

```



# Программа STAT4 (Фокал)

```

1.10 T "      ПОСТРОЕНИЕ ГИСТОГРАММ"
1.20 T !,!
1.30 A "Нижняя граница гистограммы",MI
1.40 A "Число частичных интервалов",IN
1.50 A "Величина интервала      ",D
1.60 T !,!
1.70 S S = 0
1.80 F K = 0, IN + 1; S GI(K) = 0; S GR(K) = MI + D*(K - 1)
1.90 A "Значение ?",ZN; S S = S + 1
1.99 I (GR(IN + 1) - ZN) 4.5
2.01 F K = 1, IN + 1; D 4
2.10 A "Продолжать ввод ? (Y/N)",Y
2.20 I (Y - 0Y) 2.3,1.9,2.3
2.30 I (Y - 0N) 2.1,2.4,2.1
2.40 X FCHR(12); S MAX = GI(1); F K = 1, IN; D 5
2.50 X FT(1,0,200)
2.60 X FV(1,512,200)
2.70 F K = 1, IN + 1; S PO(K) = 500*(K - 1)/IN + 6;
      S VE(K) = 200 - 180*GI(K)/MAX
2.80 F K = 1, IN; X FT(1,PO(K),200; X FV(1,PO(K),VE(K));
      X FV(1,PO(K + 1),VE(K))
2.90 F K = 1, IN; X FT(1,PO(K + 1),200); X FV(1,PO(K + 1),VE(K))
3.10 F K = 2, IN + 1; X FK(PO(K)/8 - 7,21); T %5.02,GR(K)
3.10 X FK(0,21); T GR(1)
3.20 I (GI(0)) 3.4,3.4
3.30 X FK(0,22); T %3.03,"Доля меньших ",GI(0)/S
3.40 I (GI(IN + 1)) 3.6,3.6
3.50 X FK(40,22); T %3.03,"Доля больших ",GI(IN + 1)/S
3.60 F K = 1, IN; X FK((PO(K) + PO(K + 1))/16 - 4,0); T %3.03,GI(K)/S/D
3.70 Q
4.10 I (ZN - GR(K)) 4.3,4.3
4.20 R
4.30 S GI(K - 1) = GI(K - 1) + 1
4.40 S K = IN + 1; R
4.50 S GI(IN + 1) = GI(IN + 1) + 1
4.60 G 2.1
5.10 I (GI(K) - MAX) 5.3
5.20 S MAX = GI(K)
5.30 R

```

# Программа STAT4 (Бейсик)

```

10 DIM G1(100),GR(100),P(100),V(100)
20 PRINT "      ПОСТРОЕНИЕ ГИСТОГРАММ"
30 PRINT
40 INPUT "Нижняя граница гистограммы";M1

```

```

50 INPUT "Число частичных интервалов";I1
60 INPUT "Величина интервала";D
70 PRINT
80 S = 0
90 FOR K = 0 TO I1 + 1
100 G1(K) = 0
110 GR(K) = M1 + D * (K - 1)
120 NEXT K
130 INPUT "Значение ";Z
140 S = S + 1
150 IF GR(I1 + 1) < Z GOTO 500
160 FOR K = 1 TO I1 + 1
170 IF Z >= GR(K) GOTO 200
180 G1(K - 1) = G1(K - 1) + 1
190 K = I1 + 2
200 NEXT K
210 INPUT "Продолжать ввод (Y/N) ";A
220 IF A = "Y" GOTO 130 ELSE IF A <> "N" GOTO 210
230 PRINT CHR$(12)
240 PRINT CHR$(155)
250 M2 = G1(1)
260 FOR K = 1 TO I1
270 IF G1(K) > M2 THEN M2 = G1(K)
280 NEXT K
290 LINE (0,200) - (512,200)
300 FOR K = 1 TO I1 + 1
310 P(K) = 500 * (K - 1) / I1 + 6
320 V(K) = 200 - 180 * G1(K) / M2
330 NEXT K
340 FOR K = 1 TO I1
350 LINE (P(K), V(K)) - (P(K + 1), 200), , B
360 NEXT K
370 FOR K = 2 TO I1 + 1
380 PRINT AT (P(K) / 8 - 2, 21); GR(K)
390 NEXT K
400 PRINT AT (0, 21); GR(1)
410 IF G1(0) > 0 GOTO 520
420 IF G1(I1 + 1) > 0 GOTO 560
430 FOR K = 1 TO I1
440 G% = G1(K) / S / D * 100
450 G1 = G% / 100
460 PRINT AT ((P(K) + P(K + 1)) / 16 - 3, 0); G1
470 NEXT K
480 PRINT CHR$(155)
490 END
500 G1(I1 + 1) = G1(I1 + 1) + 1
510 GOTO 210

```

```

520 G% = G1(0)/S * 100
530 GI = G%/100
540 PRINT AT (0,22); "Доля меньших"; GI
550 GOTO 420
560 G% = G1(11 + 1)/S * 100
570 GI = G%/100
580 PRINT AT (40,22); "Доля больших"; GI
590 GOTO 430

```

## 2.2. НОРМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Если некоторая непрерывная случайная величина принимает значения под влиянием большого числа причин, то она обычно распределена по закону Гаусса, или нормальному закону. Плотность нормального распределения имеет вид:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma} \exp \left[ -\frac{(x - M)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (2.23)$$

а функция распределения

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \int_{-\infty}^x \exp \left[ -\frac{(t - M)^2}{2\sigma^2} \right] dt. \quad (2.24)$$

Можно представить  $F(x)$  через некую стандартную функцию распределения  $F_0(x)$  для  $M = 0$  и  $\sigma = 1$ :

$$F(x) = F_0((x - M)/\sigma). \quad (2.25)$$

Плотность вероятности нормального распределения рассчитывается программой STAT5.

### Программа STAT5 (Фокал)

```

1.10 T" ПЛОТНОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ",!
1.20 T "        ДЛЯ",!
1.30 T "НОРМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ",!
1.40 T !,!
1.50 A "Введите матожидание ",MO
1.60 A "Введите дисперсию   ",DI
1.70 S PI=3.1415926
1.80 S ST=FSQT(DI)
1.90 S PI=FSQT(2*PI)
2.10 A "Значение ?           ",X
2.20 S PA=-(X-MO)^2/2*DI
2.30 S OT=FEXP(PA)
2.40 S OT=OT/ST/PI
2.50 T "%8.07,OT,!
2.60 G 2.1

```

### Программа STAT5 (Бейсик)

```

10 PRINT " ПЛОТНОСТЬ ВЕРОЯТНОСТИ"
20 PRINT " ДЛЯ"
30 PRINT "НОРМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ"
40 PRINT
50 INPUT "ВВЕДИТЕ МАТОЖИДАНИЕ";M
60 INPUT "ВВЕДИТЕ ДИСПЕРСИЮ ";D
70 S = SQR(D)
80 P = SQR(P1*2)
90 INPUT "ЗНАЧЕНИЕ ";X
100 P1 = - (X - M) * (X - M) / (2 * D)
110 F = EXP(P1)
120 F1 = F / (S * P)
130 PRINT "ПЛОТНОСТЬ",F1
140 GOTO 90

```

### Контрольный пример

Матожидание: 1.5  
 Дисперсия: 0.3  
 Значение x: 1.8  
 Плотность вероятности: 0.626909

Функция нормального распределения рассчитывается программой STAT6.

### Программа STAT6 (Фокал)

```

1.10 T " ИНТЕГРАЛ ВЕРОЯТНОСТИ",!
1.20 T " ДЛЯ",!
1.30 T "НОРМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ"
1.40 T !,!
1.50 A "Введите матожидание ",MO
1.60 A "Введите дисперсию ",DI
1.70 A "Введите значение ",X
1.80 S OT = 0.5
1.90 I (X - MO) 2.3,2.5
2.01 F K = 0.01,0.01,(X - MO)/FSQT(DI) + 0.0001;D 2.7;
S OT = OT + Z * 0.01
2.10 S OT = OT + (0.3989422 - Z) * 0.01/2
2.20 G 2.5
2.30 S X = 2 * MO - X;D 2.01;D 2.1
2.40 S OT = 1 - OT
2.50 T %8.06,OT,!
2.60 G 1.7
2.70 S Z = 0.3989422 * FEXP(- 0.5 * K ^ 2)

```

### Контрольный пример

Матожидание: 1.5  
 Дисперсия: 0.3  
 Значение x: 1.5 + FSQT (0.3)  
 Функция распределения: 0.841343

# Программа STAT6 (Бейсик)

```

10 PRINT "    ИНТЕГРАЛ ВЕРОЯТНОСТИ"
20 PRINT "                ДЛЯ"
30 PRINT "НОРМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ"
40 PRINT
50 INPUT "ВВЕДИТЕ МАТОЖИДАНИЕ";M
60 INPUT "ВВЕДИТЕ ДИСПЕРСИЮ ";D
70 INPUT "ЗНАЧЕНИЕ X ";X
80 F=0.5
90 F!=0.5
100 IF X < M GOTO 150
110 IF X = M GOTO 180
120 GOSUB 200
130 F!=F
140 GOTO 180
150 X=2*M-X
160 GOSUB 200
170 F!=1-F
180 PRINT "ИНТЕГРАЛ=";F!
190 GOTO 70
200 FOR K=0.01 TO (X-M)/SQR(D)+0.0001 STEP 0.01
210 Z=0.3989422*EXP(-0.5*K^2)
220 F=F+Z*0.01
230 NEXT K
240 F=F+(0.3989422-Z)*0.005
250 RETURN

```

## 2.3. ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ О СОВПАДЕНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ЗНАЧЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ СО СРЕДНИМ ИЗМЕРЕННЫМ

Предположим, что нами проделано  $N$  опытов по измерению случайной величины  $x$ , про которую нам известно, что она распределена по нормальному закону с дисперсией  $\sigma^2$ , а ее математическое ожидание предположительно  $M$ .

В результате опытов мы получаем выборочное среднее  $\bar{x}$ , распределенное по нормальному закону с дисперсией  $\sigma^2/N$ . Математическое ожидание для  $\bar{x}$  совпадает с математическим ожиданием  $x$ , т. е. опять предположительно  $M$  (см. формулы 2.19, 2.20). Само выборочное  $\bar{x}$ , естественно, не совпадает с  $M$ .

Задаваясь вопросом, можно ли при полученном выборочном  $\bar{x}$  отвергнуть или подтвердить гипотезу о  $M$  как значении математического ожидания, сначала оценим вероятность  $\gamma$  того, что абсолютная величина разности  $\bar{x} - M$  меньше заданного положительного числа  $\Delta$ .

$$\begin{aligned}
 \gamma &= P(|\bar{x} - M| < \Delta) = P(M - \Delta < \bar{x} < M + \Delta) = \\
 &= F(M + \Delta) - F(M - \Delta) = F_0(\Delta \sqrt{N}/\sigma) - F_0(-\Delta \sqrt{N}/\sigma) = 2F_0(\Delta \sqrt{N}/\sigma) - 1.
 \end{aligned}
 \tag{2.26}$$

Если разность лежит в пределах стандартного отклонения среднего, т. е.  $\Delta = \sigma/\sqrt{N}$ , то  $\gamma = 68\%$ . Соответственно вероятность получения такой или большей разности при правильности гипотезы о  $M$  равна  $32\%$ .

Если разность составила  $3\sigma/\sqrt{N}$ , то вероятность такого отклонения при правильности гипотезы о  $M$  равна уже  $0,3\%$ . Видно, что в этом случае разумнее было бы отклонить гипотезу.

Граница между значениями вероятности, при которых гипотеза принимается или отвергается, выбирается экспериментатором.

Программа STAT7 запрашивает теоретическое значение величины, дисперсию, размер выборки, выборочные значения и дает вероятность получения такой или большей разности между выборочным средним и теоретическим значением.

#### Программа STAT7 (Фокал)

```

1.10 T "    ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ",!
1.20 T "О РАВЕНСТВЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО",!
1.30 T " И ИСТИННОГО МАТОЖИДАНИИ",!,!
1.40 T "СЛУЧАЙ ИЗВЕСТНОЙ ДИСПЕРСИИ",!
1.50 A "Введите теоретическое матожидание ",MO
1.60 A "Введите дисперсию ",DI
1.70 A "Введите выборочное среднее ",X
1.80 A "Введите объем выборки ",N;S DI=DI/N
1.90 I (MO - X) 2.01,2.5;S X=2*MO - X
2.01 S OT=0.5; F K=0.01,0.01,(X - MO)/FSQT(DI) + 0.0001;
    D 2.7;S OT=OT + Z*0.01
2.10 S OT=OT + (0.3989422 - Z)*0.01/2
2.20 S OV=2*OT - 1
2.30 S VE=1 - OV
2.40 T "Вероятность получения такой (или большей)",!
2.41 T "разности между выборочным средним и теоре-",!
2.42 T "тическим значением матожидания равна :","%8.06,VE,!;Q
2.50 T "Разиость равна нулю !",!
2.60 Q
2.70 S Z=0.3989422*FEXP(-0.5*K^2)

```

#### Программа STAT7 (Бейсик)

```

10 PRINT "    ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ"
20 PRINT "О РАВЕНСТВЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО"
30 PRINT " И ИСТИННОГО МАТОЖИДАНИИ"
40 PRINT
50 PRINT "СЛУЧАЙ ИЗВЕСТНОЙ ДИСПЕРСИИ"
60 PRINT
70 INPUT "ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МАТОЖИДАНИЕ";M

```

```

80 INPUT "ДИСПЕРСИЯ";D
90 INPUT "ВЫБОРОЧНОЕ СРЕДНЕЕ";X
100 INPUT "ОБЪЕМ ВЫБОРКИ";N
110 D=D/N
120 IF M=X GOTO 280
130 IF M < X GOTO 150
140 X=2*M-X
150 F=0.5
160 FOR K=0.01 TO (X-M)/SQR(D)+0.0001 STEP 0.01
170 Z=0.3989422*EXP(-0.5*K^2)
180 F=F+Z*0.01
190 NEXT K
200 F=F+(0.3989422-Z)*0.005
210 V1=2-2*F
220 PRINT "ВЕРОЯТНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ТАКОЙ (ИЛИ"
230 PRINT "БОЛЬШЕЙ) РАЗНОСТИ МЕЖДУ ВЫБОРОЧ-"
240 PRINT "НЫМ СРЕДНИМ И ТЕОРЕТИЧЕСКИМ ЗНА-"
250 PRINT "ЧЕНИЕМ МАТОЖИДАНИЯ РАВНА"
260 PRINT V1
270 END
280 PRINT "РАЗНОСТЬ РАВНА НУЛЮ !"

```

#### Контрольный пример

Теоретическое матожидание: 1.5

Дисперсия: 0.16

Выборочное среднее: 1.7

Объем выборки: 4

Вероятность получения такой (или большей) разности между выборочным средним и теоретическим значением матожидания равна 0.317312

Более естественный вид принимает та же самая задача, но при условии, что  $\sigma$  неизвестно. В этом случае по данным выборки получают  $\bar{x}$  и выборочное среднее квадратическое отклонение:

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\hat{D}} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 / \sqrt{N-1}}. \quad (2.27)$$

Попытка подставить выборочное  $\hat{\sigma}$  в изложенное выше решение задачи приводит к уменьшению по сравнению с истинными доверительных интервалов. Это объясняется тем, что величина  $t = \sqrt{N}(\bar{x} - M)/\hat{\sigma}$  распределена уже не нормально, а по распределению Стьюдента с  $N-1$  степенью свободы. Плотность распределения Стьюдента имеет вид:

$$S(t, N) = \frac{\Gamma(N/2)}{\sqrt{\pi(N-1)} \Gamma[(N-1)/2]} \left(1 + \frac{t^2}{N-1}\right)^{-N/2}. \quad (2.28)$$

Здесь  $\Gamma$  — гамма-функция.

Вероятность получения данной или большей разности оценивается как

$$1 - 2 \int_0^t S(t, N) dt. \quad (2.29)$$

Программа STAT8 запрашивает теоретическое значение величины, размер, выборки, выборочные значения и дает вероятность получения такой или большей разности между выборочным средним и теоретическим значением. Следует иметь в виду, что с ростом объемов выборки результаты применения распределения Стюдента и нормального распределения сходятся.

¶

### Программа STAT8 (Фокал)

- 1.10 T " ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ",!
- 1.20 T "О РАВЕНСТВЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО",!
- 1.30 T " И ИСТИННОГО МАТОЖИДАНИЙ",!
- 1.40 T "СЛУЧАЙ НЕИЗВЕСТНОЙ ДИСПЕРСИИ",!,!,%3.00
- 1.50 A "Введите теоретическое матожидание ",MO
- 1.60 A "Введите объем выборки (<= 65) ",N;S X=0;S DI=0
- 1.70 F I=1,N;T "Введите",I,"-ое значение";A X1(I);  
S X=X+X1(I);S DI=DI+X1(I)^2
- 1.80 S X=X/N;S DI=(DI/N-X^2)\*N/(N-1);D 3;T %8.04,  
"среднее",X,"дисперсия", DI,!
- 1.90 I (MO-X) 2.01,2.5;S X=2\*MO-X
- 2.01 S OT=0; F K=0.01,0.01,(X-MO)/FSQT(DI/N)+0.0001;  
D 2.7;S OT=OT+Z\*0.01
- 2.10 S OT=OT+(1-Z)\*0.01/2
- 2.20 S OV=2\*OT\*GV/(GN\*1.7724538\*FSQT(N-1))
- 2.30 S VE=1-OV
- 2.40 T "Вероятность получения такой (или большей)",!
- 2.41 T "разности между выборочным средним и теоре-",!
- 2.42 T "тическим значением матожидания равна :",,%8.06,VE,!,Q
- 2.50 T "Разность равна иую !",!
- 2.60 Q
- 2.70 S Z=FEXP(-N\*FLOG(1+K^2/(N-1))/2)
- 3.01 C ВЫЧИСЛЕНИЕ ГАММА — ФУНКЦИИ
- 3.10 I (2\*FITR(N/2)+0.1-N) 3.6
- 3.20 S G=1;F P=1,N/2-1+0.1; S G=G\*P
- 3.30 S GV=G
- 3.40 S G=1.7724538;F P=0.5,(N-1)/2-0.9;S G=G\*P
- 3.50 S GN=G;R
- 3.60 S N=N+1;D 3.4;S GV=G;S N=N-1
- 3.70 S N=N-1;D 3.2;S GN=G;S N=N+1;R



# Программа STAT8 (Бейсик)

```

10 PRINT "    ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ"
20 PRINT "О РАВЕНСТВЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО"
30 PRINT "И ИСТИННОГО МАТОЖИДАНИИ"
40 PRINT
50 PRINT "СЛУЧАЙ НЕИЗВЕСТНОЙ ДИСПЕРСИИ"
60 PRINT
70 INPUT "ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МАТОЖИДАНИЕ";M
80 INPUT "ОБЪЕМ ВЫБОРКИ (< 65)                ";N%
90 X=0
100 D=0
110 FOR I%=1 TO N%
120 PRINT "Введите" ;I%;"-ое значение":
130 INPUT X1
140 X=X+X1
150 D=D+X1*X1
160 NEXT I%
170 X=X/N%
180 D=(D/N%-X*X)*N%/(N%-1)
190 REM ВЫЧИСЛЕНИЕ ГАММА ФУНКЦИИ 190 — 310
200 IF 2*INT(N%/2)+0.1<N% GOTO 260
210 GOSUB 530
220 G1=G
230 GOSUB 580
240 G2=G
250 GOTO 330
260 N%=N%+1
270 GOSUB 580
280 G1=G
290 N%=N%-2
300 GOSUB 530
310 G2=G
320 N%=N%+1
330 PRINT "СРЕДНЕЕ";X
340 PRINT "ДИСПЕРСИЯ";D
350 IF M=X GOTO 510
360 IF M<X GOTO 380
370 X=2*M-X
380 F=0
390 FOR K=0.01 TO (X-M)/SQR(D/N%)+0.0001 STEP 0.01
400 Z=EXP(-N%*LOG(1+K*K/(N%-1)))/2)
410 F=F+Z*0.01
420 NEXT K
430 F=F+(1-Z)*0.005
440 V1=1-2*F*G1/(G2*1.7724538*SQR(N%-1))
450 PRINT "ВЕРОЯТНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ТАКОЙ (ИЛИ"

```

```

460 PRINT "БОЛЬШЕЙ) РАЗНОСТИ МЕЖДУ ВЫБОРОЧ-"
470 PRINT "НЫМ СРЕДНИМ И ТЕОРЕТИЧЕСКИМ ЗНА-"
480 PRINT "ЧЕНИЕМ МАТОЖИДАНИЯ РАВНА"
490 PRINT VI
500 END
510 PRINT "РАЗНОСТЬ РАВНА НУЛЮ !"
520 END
530 G = 1
540 FOR P = 1 TO N%/2 - 1 + 0.1
550 G = G * P
560 NEXT P
570 RETURN
580 G = 1.7724538
590 FOR P = 0.5 TO (N% - 1)/2 - 0.9
600 G = G * P
610 NEXT P
620 RETURN

```

### Контрольный пример

Теоретическое матожидание: 1.5

Объем выборки: 4

Значения: 1.3, 1.4, 1.6, 1.8

Среднее: 1.5250, дисперсия: 0.0492

Вероятность получения такой (или большей) разности между выборочным средним и теоретическим значением матожидания равна: 0.839993

## 2.4. КРИТЕРИЙ ШОВЕНЕ — ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУБЫХ ПРОМАХОВ

Легко заметить, что мы можем ошибочно отвергнуть гипотезу о совпадении теоретического значения и измеренного как минимум по двум причинам, связанным с условиями проведения эксперимента. Одна причина — наличие систематической ошибки — может быть устранена только в результате изменения условия эксперимента. Вторая причина — наличие грубых промахов, приводящих к искажениям отдельных выборочных значений — может быть учтена исследователем.

Рассматривая ряд выборочных значений, исследователь может обратить внимание на значительное расхождение некоторых значений со средним. Такое расхождение возможно, если считать, что измеряемые величины распределены нормально. Собственно говоря, существует теоретическая возможность получить любое заданное значение измеряемой величины, но связанная с этим значением вероятность в одних случаях мала, а в других — велика. Подозреваемые на грубый промах выборочные значения будут связаны с малой вероятностью и остается ввести некоторый принцип, по которому мы будем решать, достаточно

ли мала вероятность для того, чтобы иметь право исключить точку.

Принято использовать в этом случае критерий Шовене, по которому по выборочным значениям подсчитывают среднее значение  $\bar{x}$  и оценку стандартного отклонения  $\hat{\sigma}_x$ .

Далее определяют вероятность  $P_k$  отклонения от  $\bar{x}$  подозрительного выборочного значения  $x_k$  на величину  $|x_k - \bar{x}|$  (и более), дополнительную к вероятности попадания во внутрь интервала:

$$\begin{aligned} P_k &= 1 - q_k = 1 - P(\bar{x} - |x_k - \bar{x}| < x < \bar{x} + |x_k - \bar{x}|) = \\ &= 1 - (F(\bar{x} + |x_k - \bar{x}|) - F(\bar{x} - |x_k - \bar{x}|)) = \\ &= 1 - F_0(\Delta/\hat{\sigma}_x) + F_0(-\Delta/\hat{\sigma}_x) = 2 - 2F_0(\Delta/\hat{\sigma}_x). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Затем вероятность  $P_k$  умножают на размер выборки  $N$ , тем самым получая вероятное количество превышений величины  $|x_k - \bar{x}|$ . В предлагаемом методе произвольным остается выбор порога для величины  $P_k N$ . Принято считать, что если величина  $P_k N < 0,5$ , то следует исключить  $k$ -й отсчет из рассмотрения. Заметим, что мы используем здесь нормальное распределение, хотя точнее было бы использование распределения Стюдента.

Программа STAT9 запрашивает размер выборки, выборочные значения, номер подозрительного элемента, выводит величину  $P_k N$  и рекомендацию.

### Программа STAT9 (Фокал)

- 1.10 T " ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУБЫХ",!
- 1.20 T " ПРОМАХОВ",!
- 1.30 T " ПО КРИТЕРИЮ ШОВЕНЕ",!,!
- 1.40 A "Введите объем выборки",N
- 1.50 T %3.00;S X1=0;S X2=0
- 1.60 F K=1,N;T "Введите",K,"-ое значение";A X(K);  
S X1=X1+X(K);S X2=X2+X(K)^2
- 1.70 S MO=X1/N;S DI=(X2-MO^2\*N)/(N-1)
- 1.80 A "Укажите номер проверяемого значения",K;S X=X(K)
- 1.90 I (MO-X) 2.01,2.5;S X=2\*MO-X
- 2.01 S OT=0.5;F K=0.01,0.01,(X-MO)/FSQ(DI)+0.0001;D 2.7;  
S OT=OT+Z\*0.01
- 2.10 S OT=OT+(0.3989422-Z)\*0.01/2
- 2.20 S OB=2\*OT-1
- 2.30 S VE=1-OB
- 2.40 T "В Вашей выборке вероятно получение",!
- 2.41 T "около",%4.02,VE\*N," случаев такого или худ-",!
- 2.42 T "шего измерения",!;I (VE\*N-0.5) 2.44
- 2.43 T "Рекомендую оставить отсчет",!,!;G 1.8

2.44 Т "Рекомендую исключить отсчет",!,!,G 1.8  
 2.50 Т "Разность между отсчетом и средним равна нулю!",!  
 2.60 Т !;G 1.8  
 2.70 S  $Z = 0.3989422 * \text{FEXP}(-0.5 * K^2)$

### Программа STAT9 (Бейсик)

```

10 DIM X(100)
20 PRINT " ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУБЫХ"
30 PRINT "      ПРОМАХОВ"
40 PRINT " ПО КРИТЕРИЮ ШОВЕНЕ"
50 PRINT
60 INPUT "Введите объем выборки";N%
70 X1=0
80 X2=0
90 FOR K%=1 TO N%
100 PRINT "Введите",K%,"-ое значение"
110 INPUT X(K%)
120 X1=X1+X(K%)
130 X2=X2+X(K%)*X(K%)
140 NEXT K%
150 M=X1/N%
160 D=(X2-M*M*N%)/(N%-1)
170 INPUT "Укажите номер проверяемого значения",K%
180 X=X(K%)
190 IF M=X GOTO 390
200 IF M<X GOTO 220
210 X=2*M-X
220 F=0.5
230 FOR K=0.01 TO (X-M)/SQR(D)+0.0001 STEP 0.01
240 Z=0.3989422*EXP(-0.5*K*K)
250 F=F+Z*0.01
260 NEXT K
270 F=F+(0.3989422-Z)*0.01/2
280 V1=2-2*F
290 V%=V1*N%*100
300 PRINT "В Вашей выборке вероятно по-"
310 PRINT "лучение около";V%/100
320 PRINT "случаев такого или худ-"
330 PRINT "шего измерения"
340 IF V1*N%<0.5 GOTO 370
350 PRINT "Рекомендую оставить отсчет"
360 GOTO 170
370 PRINT "Рекомендую исключить отсчет"
380 GOTO 170
390 PRINT "Отсчет равен среднему"
400 GOTO 170

```

### Контрольный пример

Объем выборки: 5

Значения: 2, 3, 1, 7, 4

Для значения № 1 вероятно получение 2.74 случаев такого или худшего измерения.

Для значения № 4 вероятно получение 0.59 случаев такого или худшего измерения.

## 2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗВЕШЕННОГО СРЕДНЕГО

Предположим, что проведено  $N$  серий опытов и в каждом опыте получена средняя величина  $\bar{x}_i$  со средним квадратическим отклонением среднего  $\hat{\sigma}_i$ . Наилучшее значение  $\bar{x}$  по всем средним описывается выражением:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{x}_i}{\hat{\sigma}_i^2} / \sum_{i=1}^N \frac{1}{\hat{\sigma}_i^2}, \quad (2.31)$$

а среднее квадратическое отклонение для  $\bar{x}$

$$\hat{\sigma}_{\bar{x}} = 1 / \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\hat{\sigma}_i^2}}. \quad (2.32)$$

Программа STAT10 запрашивает число серий опытов, величины  $\bar{x}_i$  и  $\hat{\sigma}_i$  и выдает  $\bar{x}$  и  $\hat{\sigma}_{\bar{x}}$ .

### Программа STAT10 (Фокал)

1.10 T " ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ",!

1.20 T " ХАРАКТЕРИСТИК",!,!

1.30 A "Введите число серий опытов ",N

1.40 T "Начинаем ввод данных :",!,%2.00

1.50 F K=1,N;T K,"-ое среднее";A X(K);T K," - ое СКО " ;A S(K)

1.60 S V=0

1.70 S D=0

1.80 F K=1,N;S V=V+X(K)/S(K)^2

1.90 F K=1,N;S D=D+1/S(K)^2

2.01 S X=V/D

2.10 S S=1/FSQT(D)

2.20 T "Взвешенное среднее равно ",%8.04,X,!

2.30 T "Взвешенное СКО равно",S

### Программа STAT10 (Бейсик)

10 DIM X(100),S(100)

20 PRINT " ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗВЕШЕННЫХ"

30 PRINT " ХАРАКТЕРИСТИК"

40 PRINT

50 INPUT "ЧИСЛО СЕРИЙ ОПЫТОВ ";N%

```

60 PRINT "НАЧИНАЕМ ВВОД ДАННЫХ "
70 FOR K% = 1% TO N%
80 PRINT K%," — ОЕ СРЕДНЕЕ";
90 INPUT X(K%)
100 PRINT K%," — ОЕ СКО ";
110 INPUT S(K%)
120 NEXT K%
130 V = 0
140 D = 0
150 FOR K% = 1% TO N%
160 V = V + X(K%)/S(K%)/S(K%)
170 D = D + 1/S(K%)/S(K%)
180 NEXT K%
190 XI = V/D
200 SI = 1/SQR(D)
220 PRINT "ВЗВЕШЕННОЕ СРЕДНЕЕ РАВНО ";XI
230 PRINT "ВЗВЕШЕННОЕ СКО          РАВНО ";SI

```

### Контрольный пример

Для четырех серий опытов средние равны: 2,1,4,5, а  $\sigma$  соответственно 3,4,5,6.  
 Взвешенное среднее: 2,4177  
 Взвешенное  $\sigma$ : 2,0354

## 2.6. КОРРЕЛЯЦИЯ ДВУХ ВЕЛИЧИН

Степень связанности двух величин  $x$  и  $y$  может быть измерена коэффициентом линейной корреляции.

Пусть мы получаем выборочные значения величины  $x_i$  и соответствующие им значения  $y_i$ , причем это не последовательные измерения одного и того же значения  $x$  и  $y$ , а измерения при различных условиях опыта. Так, независимая величина  $x$  может быть температурой смеси, а  $y$  — соответствующим временем, за которое проходит реакция. По измеренным значениям можно построить коэффициент линейной корреляции:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2.33)$$

Если  $r$  близко к нулю, то утверждение, что между величинами  $x$  и  $y$  существует линейная зависимость, следовало бы отвергнуть. Если  $r$  близко к  $\pm 1$ , то следует считать, что точки лежат около некоторой прямой  $y = Ax + B$ , причем отрицательный коэффициент корреляции указывает на то, что с ростом величины  $x$  величина  $y$  уменьшается. Если величины некоррелированы, то можно вычислить вероятность того, что случайный выборочный коэффициент корреляции по модулю превысит некоторое значение  $r_0$  при объеме выборки  $N$ .

Оказывается, что при малом числе измерений вероятность получить большое значение коэффициента корреляции ( $|r| \geq \frac{1}{2}$ ) может быть велика и для некоррелированных величин.

Программа STAT11 запрашивает число выборочных пар, выборочные значения и рассчитывает коэффициент корреляции.

#### Программа STAT11 (Фокал)

```

1.10 T "ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА",!
1.20 T "      КОРРЕЛЯЦИИ",!,!
1.30 A "Введите число пар      ",N
1.40 T "Начинаем ввод пар :",%2.00,!
1.50 F K=1,N;T K,"--ое значение X ";A X(K);
      T K,"--ое значение Y ";A Y(K)
1.60 S X=0
1.70 S Y=0
1.80 S SX=0
1.90 S SY=0
2.01 S SV=0
2.10 F K=1,N;S X=X+X(K);S Y=Y+Y(K)
2.20 S X=X/N;S Y=Y/N
2.30 F K=1,N;S SX=SX+(X(K)-X)^2;S SY=SY+(Y(K)-Y)^2;
      S SV=SV+(X(K)-X)*(Y(K)-Y)
2.40 S R=SV/FSQT(SX*SY)
2.50 T %8.06,!, "Коэффициент корреляции равен :",R

```

#### Программа STAT11(Бейсик)

```

10 DIM X(100),Y(100)
20 PRINT "ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА"
30 PRINT "      КОРРЕЛЯЦИИ"
40 PRINT
50 INPUT "ЧИСЛО ПАР";N%
60 PRINT "НАЧИНАЕМ ВВОД ПАР"
70 FOR K%=1% TO N%
80 PRINT K%;"-ОЕ ЗНАЧЕНИЕ X";
90 INPUT X(K%)
100 PRINT K%;"-ОЕ ЗНАЧЕНИЕ Y";
110 INPUT Y(K%)
120 NEXT K%
130 X=0
140 Y=0
150 S1=0
160 S2=0
170 S3=0
180 FOR K%=1% TO N%
190 X=X+X(K%)
200 Y=Y+Y(K%)

```

```

210 NEXT K%
220 X = X/N%
230 Y = Y/N%
240 FOR K% = 1% TO N%
250 S1 = S1 + (X(K%) - X) * (Y(K%) - Y)
260 S2 = S2 + (Y(K%) - Y) * (Y(K%) - Y)
270 S3 = S3 + (X(K%) - X) * (Y(K%) - Y)
280 NEXT K%
290 R! = S3/SQR(S1 * S2)
300 PRINT "КОЭФФИЦИЕНТ КОРРЕЛЯЦИИ РАВЕН ", R!

```

### Контрольный пример

Для пяти пар:  $x=1, 2, 3, 4, 5$

$y=4, 8, 11, 18, 21$

Коэффициент корреляции равен 0.990830

Программа STAT12 запрашивает число выборочных пар и модуль коэффициента корреляции, а определяет вероятность получения такого или большего модуля коэффициента корреляции для некоррелированных переменных. Если вероятность будет достаточно мала (обычно менее 5%), то корреляцию можно считать значимой.

### Программа STAT12 (Фокал)

```

1.10 T "          ЗНАЧИМОСТЬ", I
1.20 T "КОЭФФИЦИЕНТА КОРРЕЛЯЦИИ", I, I
1.30 A "Введите объем выборки", N
1.40 A "Значение коэффициента корреляции ? ", R
1.50 F K = 1, 5; S P(K, 1) = 100; S P(K, 11) = 0
1.60 S P(1, 2) = 94; S P(2, 2) = 85; S P(3, 2) = 78; S P(4, 2) = 67;
      S P(5, 2) = 49
1.70 S P(1, 3) = 87; S P(2, 3) = 70; S P(3, 3) = 58; S P(4, 3) = 40;
      S P(5, 3) = 16
1.80 S P(1, 4) = 81; S P(2, 4) = 56; S P(3, 4) = 40; S P(4, 4) = 20;
      S P(5, 4) = 3
1.90 S P(1, 5) = 74; S P(2, 5) = 43; S P(3, 5) = 25; S P(4, 5) = 8;
      S P(5, 5) = 0.4
2.01 S P(1, 6) = 67; S P(2, 6) = 31; S P(3, 6) = 14; S P(4, 6) = 2
2.10 S P(1, 7) = 59; S P(2, 7) = 21; S P(3, 7) = 7; S P(4, 7) = 0.5
2.20 S P(1, 8) = 51; S P(2, 8) = 12; S P(3, 8) = 2; S P(4, 8) = 0.1
2.30 S P(1, 9) = 41; S P(2, 9) = 6; S P(3, 9) = 0.5; S P(4, 9) = 0
2.40 S P(1, 10) = 29; S P(2, 10) = 1; F K = 3, 5; S P(K, 10) = 0
2.50 F K = 6, 9; S P(5, K) = 0
2.60 C КОНЕЦ ТАБЛИЦЫ
2.70 I (N - 3) 3.3, 3.4
2.80 I (N - 6) 3.5, 3.6
2.90 I (N - 10) 3.7, 3.8

```



- 3.01 I (N — 20) 3.9, 4.01  
 3.10 I (N — 50) 4.1, 4.2, 4.3  
 3.20 S  $VE = P(K, 10 * R + 1) - (P(K, 10 * R + 1) - P(K, 10 * R + 2)) * (10 * R - FITR(10 * R))$   
 3.30 S  $K = 1; D 3.2; D 4.4; T$  " более", VE, " процентов"; Q  
 3.40 S  $K = 1; D 3.2; D 4.4; T$  VE, " процентов"; Q  
 3.50 S  $K = 1; D 3.2; S V1 = VE; S K = 2; D 3.2; D 4.4; D 4.5; Q$   
 3.60 S  $K = 2; D 3.2; D 4.4; T$  VE, " процентов"; Q  
 3.70 S  $K = 2; D 3.2; S V1 = VE; S K = 3; D 3.2; D 4.4; D 4.5; Q$   
 3.80 S  $K = 3; D 3.2; D 4.4; T$  VE, " процентов"; Q  
 3.90 S  $K = 3; D 3.2; S V1 = VE; S K = 4; D 3.2; D 4.4; D 4.5; Q$   
 4.01 S  $K = 4; D 3.2; D 4.4; T$  VE, " процентов"; Q  
 4.10 S  $K = 4; D 3.2; S V1 = VE; S K = 5; D 3.2; D 4.4; D 4.5; Q$   
 4.20 S  $K = 5; D 3.2; D 4.4; T$  VE, " процентов"; Q  
 4.30 S  $K = 5; D 3.2; D 4.4; I (VE - 0.1) 4.6; T$  " не более", VE, " процентов"; Q  
 4.40 T %3.01, "Вероятность получения такого коэффициента корреляции", "; D 4.41  
 4.41 T "если переменные не коррелированы,"  
 4.50 T " лежит между ", V1, " и", VE, I, "процентами"  
 4.60 T "около нуля"; Q

#### Программа STAT12 (Бейсик)

```

10 DIM P(5, 11)
20 READ T1%, T2%, T3%, T4%, T5%, T6%, T7%, T8%, T9%, L1%
30 FOR K% = 1% TO 5%
40 FOR L% = 1% TO 11%
50 READ P(K%, L%)
60 NEXT L%
70 NEXT K%
80 PRINT "          ЗНАЧИМОСТЬ"
90 PRINT "КОЭФФИЦИЕНТА КОРРЕЛЯЦИИ"
100 PRINT
110 INPUT "Введите объем выборки"; N%
120 INPUT "Введите коэффициент корреляции"; R
130 PRINT T1%, T2%, T3%
140 IF N% < 3 GOTO 240 ELSE IF N% = 3 GOTO 280
150 IF N% < 6 GOTO 320 ELSE IF N% = 6 GOTO 390
160 IF N% < 10 GOTO 430 ELSE IF N% = 10 GOTO 500
170 IF N% < 20 GOTO 540 ELSE IF N% = 20 GOTO 610
180 IF N% < 50 GOTO 650 ELSE IF N% = 50 GOTO 720 ELSE 760
190 L% = 10 * R + 1%
200 V = P(K%, L%) - (P(K%, L%) - P(K%, L% + 1)) *
    (10 * R - INT(10 * R))
210 V% = 100 * V
220 V1 = V% / 100
230 RETURN
  
```

```

240 K% = 1
250 GOSUB 190
260 PRINT T4X;V1;T5X
270 GOTO 110
280 K% = 1
290 GOSUB 190
300 PRINT V1; T5X
310 GOTO 110
320 K% = 1
330 GOSUB 190
340 V11 = V1
350 K% = 2
360 GOSUB 190
370 PRINT T6X;V11;T7X;V1;T8X
380 GOTO 110
390 K% = 2
400 GOSUB 190
410 PRINT V1;T5X
420 GOTO 110
430 K% = 2
440 GOSUB 190
450 V11 = V1
460 K% = 3
470 GOSUB 190
480 PRINT T6X;V11;T7X;V1;T8X
490 GOTO 110
500 K% = 3
510 GOSUB 190
520 PRINT V1;T5X
530 GOTO 110
540 K% = 3
550 GOSUB 190
560 V11 = V1
570 K% = 4
580 GOSUB 190
590 PRINT T6X;V11;T7X;V1;T8X
600 GOTO 110
610 K% = 4
620 GOSUB 190
630 PRINT V1; T5X
640 GOTO 110
650 K% = 4
660 GOSUB 190
670 V11 = V1
680 K% = 5
690 GOSUB 190
700 PRINT T6X; V11;T7X;V1;T8X

```

```

710 GOTO 110
720 K% = 5
730 GOSUB 190
740 PRINT VI; T5X
750 GOTO 110
760 K% = 5
770 GOSUB 190
780 IF VI > 0.1 GOTO 810
790 PRINT L1X
800 GOTO 110
810 PRINT T9X;VI
820 GOTO 110

```

```

830 DATA "Вероятность получения такого", "коэффициента корреляции,
если", "переменные не коррелированы", "более", "процентов", "лежит меж-
ду", "и", "процентами", "не более", "около нуля"
840 DATA 100,94,87,81,74,67,59,51,41,29,0,100,85,70,56,43,31,21,12,6,1,
0,100,78, 58,40,25,14,7,2,0.5,0,0,100,67,40,20,8,2,0.5,0.1,0,0,0,100,
49,16,3,0.4,0,0,0,0,0

```

### Контрольный пример

Объем выборки: 12; коэффициент корреляции: 0.6754

Вероятность получения такого коэффициента корреляции, если переменные не коррелированы, лежит между 1,7 и 0,2 %.

Если при этом значимой будет корреляция с коэффициентом близким к единице, то можно предполагать линейную зависимость между переменными.

Если линейная зависимость не усматривается, то можно попытаться линеаризовать иной тип зависимости. Так, если предположить экспоненциальную зависимость между  $y$  и  $x$

$$y \sim \exp(ax + b),$$

то следует искать линейную зависимость между величинами  $\ln y$  и  $x$ .

Рассматривая различные варианты зависимостей и линеаризуя их, можно обнаружить действительный тип зависимости по степени близости к единице получаемого коэффициента корреляции. Приведем следующие типы зависимостей:

Вид зависимости	Линеаризованный вид
$y = ax + b$	$w = az + b; z = x; w = y$
$y = ax^2 + b$	$w = az + b; z = x^2; w = y$
$y = \frac{a}{x} + b$	$w = az + b; z = 1/x; w = y$
$y = a \ln x + b$	$w = az + b; z = \ln x; w = y$
$y = \sqrt{ax + b}$	$w = az + b; z = x; w = y^2$
$y = \sqrt{ax^2 + b}$	$w = az + b; z = x^2; w = y^2$

$$\begin{aligned}y &= x/(ax + b) \\y &= \exp(ax + b) \\y &= bx^a \\y &= 1/(ax + b)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}w &= bz + a; z = 1/x; w = 1/y \\w &= az + b; z = x; w = \ln y \\w &= az + \ln b; z = \ln x; w = \ln y \\w &= az + b; z = x; w = 1/y\end{aligned}$$

Определив линейную зависимость между величинами  $w$  и  $z$  по коэффициенту корреляции, можно построить саму эту зависимость.

В соответствии с методом наименьших квадратов, минимизирующим сумму квадратов разностей между экспериментальными значениями  $w_i$  и соответствующими вычисленными, эта зависимость представляется в виде:

$$w = r \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (w_i - \bar{w})^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2}} (z - \bar{z}) + \bar{w}. \quad (2.34)$$

Получив зависимость между  $w$  и  $z$ , легко перейти назад к зависимости между  $y$  и  $x$ .

Программа STAT13 запрашивает объем выборки, тип функции и определяет коэффициенты  $a$  и  $b$ .

#### Программа STAT13 (Фокал)

- 1.10 T " ПОДБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ ДЛЯ",!
- 1.20 T "РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ЗАВИСИМОСТИ",!,!
- 1.30 A "Введите число пар " ,N
- 1.40 T "Начинаем ввод пар :", %2.00,!
- 1.50 F K=1,N;T K," — ое значение X ";A X1(K);T K,  
" — ое значение Y ";A Y1(K)
- 1.55 G 1.9
- 1.60 F K=1,N;S X(K)=X1(K);S Y(K)=Y1(K)
- 1.63 F K=1,N;S X(K)=X1(K)^2;S Y(K)=Y1(K)
- 1.65 F K=1,N;S X(K)=1/X1(K); S Y(K)=Y1(K)
- 1.67 F K=1,N;S X(K)=FLOG(X1(K));S Y(K)=Y1(K)
- 1.70 F K=1,N;S X(K)=X1(K);S Y(K)=Y1(K)^2
- 1.73 F K=1,N;S X(K)=X1(K)^2;S Y(K)=Y1(K)^2
- 1.75 F K=1,N;S X(K)=X1(K);S Y(K)=1/Y1(K)
- 1.77 F K=1,N;S X(K)=1/X1(K);S Y(K)=1/Y1(K)
- 1.80 F K=1,N;S X(K)=X1(K);S Y(K)=FLOG(Y1(K))
- 1.83 F K=1,N;S X(K)=FLOG(X1(K));SY(K)=FLOG(Y1(K))
- 1.90 T "ВИД ЗАВИСИМОСТИ НОМЕР ФУНКЦИИ",!;G 3.01
- 2.01 S SV=0;S SY=0;S SX=0;S X=0;S Y=0
- 2.10 F K=1,N;S X=X+X(K);S Y=Y+Y(K)
- 2.20 S X=X/N;S Y=Y/N
- 2.30 F K=1,N;S SX=SX+(X(K)-X)^2;S SY=SY+(Y(K)-Y)^2;  
S SV=SV+(X(K)-X)\*(Y(K)-Y)

2.40  $S R = SV/FSQT(SX * SY)$   
 2.50  $S A1 = R * FSQT(SY) / FSQT(SX)$   
 2.60  $S B1 = Y - X * A1$   
 3.01  $F I = 1,9; S D = 3 + I/10; D D; T I, 1$   
 3.02  $T " Y = BX \wedge A$  " " 10", 1; G 4.01  
 3.10  $T " Y = AX + B$  "  
 3.20  $T " Y = AX \wedge 2 + B$  "  
 3.30  $T " Y = A/X + B$  "  
 3.40  $T " Y = A \ln X + B$  "  
 3.50  $T " Y = (AX + B) \wedge (1/2)$  "  
 3.60  $T " Y = (AX \wedge 2 + B) \wedge (1/2)$  "  
 3.70  $T " Y = 1/(AX + B)$  "  
 3.80  $T " Y = X/(AX + B)$  "  
 3.90  $T " Y = \exp(AX + B)$  "  
 4.01  $A " \text{Введите номер функции } ", I$   
 4.10  $I (I - 1) 4.01, 4.15, 4.2$   
 4.15  $D 1.60; D 2; S A = A1; S B = B1; G 4.98$   
 4.20  $I (I - 2) 4.01, 4.25, 4.3$   
 4.25  $D 1.63; D 2; S A = A1; S B = B1; G 4.98$   
 4.30  $I (I - 3) 4.01, 4.35, 4.4$   
 4.35  $D 1.65; D 2; S A = A1; S B = B1; G 4.98$   
 4.40  $I (I - 4) 4.01, 4.45, 4.5$   
 4.45  $D 1.67; D 2; S A = A1; S B = B1; G 4.98$   
 4.50  $I (I - 5) 4.01, 4.55, 4.6$   
 4.55  $D 1.70; D 2; S A = A1; S B = B1; G 4.98$   
 4.60  $I (I - 6) 4.01, 4.65, 4.7$   
 4.65  $D 1.73; D 2; S A = A1; S B = B1; G 4.98$   
 4.70  $I (I - 7) 4.01, 4.75, 4.8$   
 4.75  $D 1.75; D 2; S A = A1; S B = B1; G 4.98$   
 4.80  $I (I - 8) 4.01, 4.85, 4.9$   
 4.85  $D 1.77; D 2; S A = B1; S B = A1; G 4.98$   
 4.90  $I (I - 9) 4.01, 4.92, 4.96$   
 4.92  $D 1.80; D 2; S A = A1; S B = B1; G 4.98$   
 4.96  $I (I - 10) 4.01, 4.97, 4.01$   
 4.97  $D 1.83; D 2; S A = A1; S B = FEXP(B1)$   
 4.98  $T \%8.04, "A = ", A, " B = ", B, " R = ", \%8.07, R, 1; G 4.01$

### Программа STAT13 (Бейсик)

```

10 DIM X(100%), X1(100%), Y(100%), Y1(100%)
20 PRINT " ПОДБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ ДЛЯ"
30 PRINT "РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ЗАВИСИМОСТИ"
40 INPUT "ЧИСЛО ПАР "; N%
50 PRINT "Начинаем ввод пар : "
60 FOR K% = 1% TO N%
70 PRINT K%
80 INPUT " значение X "; X1(K%)
90 INPUT " значение Y "; Y1(K%)

```

	НОМЕР"
100 NEXT K%	
110 PRINT "ВИД ЗАВИСИМОСТИ	
120 PRINT " Y = AX + B	1"
130 PRINT " Y = AX^2 + B	2"
140 PRINT " Y = A/X + B	3"
150 PRINT " Y = A Ln X + B	4"
160 PRINT " Y = (AX + B)^(1/2)	5"
170 PRINT " Y = (AX^2 + B)^(1/2)	6"
180 PRINT " Y = 1/(AX + B)	7"
190 PRINT " Y = X/(AX + B)	8"
200 PRINT " Y = exp(AX + B)	9"
210 PRINT " Y = BX^A	10"
220 INPUT "Номер зависимости";I%	
230 IF I% = 1% GOTO 340	
240 IF I% = 2% GOTO 390	
250 IF I% = 3% GOTO 440	
260 IF I% = 4% GOTO 490	
270 IF I% = 5% GOTO 540	
280 IF I% = 6% GOTO 590	
290 IF I% = 7% GOTO 640	
300 IF I% = 8% GOTO 690	
310 IF I% = 9% GOTO 740	
320 IF I% = 10% GOTO 790	
330 GOTO 220	
340 GOSUB 1060	
350 GOSUB 840	
360 A! = A1	
370 B! = B1	
380 GOTO 1560	
390 GOSUB 1110	
400 GOSUB 840	
410 A! = A1	
420 B! = B1	
430 GOTO 1560	
440 GOSUB 1160	
450 GOSUB 840	
460 A! = A1	
470 B! = B1	
480 GOTO 1560	
490 GOSUB 1210	
500 GOSUB 840	
510 A! = A1	
520 B! = B1	
530 GOTO 1560	
540 GOSUB 1260	
550 GOSUB 840	
560 A! = A1	

```

570 B1 = B1
580 GOTO 1560
590 GOSUB 1310
600 GOSUB 840
610 A1 = A1
620 B1 = B1
630 GOTO 1560
640 GOSUB 1360
650 GOSUB 840
660 A1 = A1
670 B1 = B1
680 GOTO 1560
690 GOSUB 1410
700 GOSUB 840
710 A1 = B1
720 B1 = A1
730 GOTO 1560
740 GOSUB 1460
750 GOSUB 840
760 A1 = A1
770 B1 = B1
780 GOTO 1560
790 GOSUB 1510
800 GOSUB 840
810 A1 = A1
820 B1 = EXP(B1)
830 GOTO 1560
840 S1 = 0
850 S2 = 0
860 S3 = 0
870 X(0%) = 0
880 Y(0%) = 0
890 FOR K% = 1% TO N%
900 X(0%) = X(0%) + X(K%)
910 Y(0%) = Y(0%) + Y(K%)
920 NEXT K%
930 X(0%) = X(0%)/N%
940 Y(0%) = Y(0%)/N%
950 FOR K% = 1% TO N%
960 S1 = S1 + (X(K%) - X(0%)) * (X(K%) - X(0%))
970 S2 = S2 + (Y(K%) - Y(0%)) * (Y(K%) - Y(0%))
980 S3 = S3 + (X(K%) - X(0%)) * (Y(K%) - Y(0%))
990 NEXT K%
1000 R = S3/SQR(S1*S2)
1010 R% = R*10000
1020 R1 = R%/10000
1030 A1 = R*SQR(S2)/SQR(S1)

```

```

1040 B1 = Y(0%) - X(0%) * A1
1050 RETURN
1060 FOR K% = 1% TO N%
1070 X(K%) = X1(K%)
1080 Y(K%) = Y1(K%)
1090 NEXT K%
1100 RETURN
1110 FOR K% = 1% TO N%
1120 X(K%) = X1(K%) * X1(K%)
1130 Y(K%) = Y1(K%)
1140 NEXT K%
1150 RETURN
1160 FOR K% = 1% TO N%
1170 X(K%) = 1/X1(K%)
1180 Y(K%) = Y1(K%)
1190 NEXT K%
1200 RETURN
1210 FOR K% = 1% TO N%
1220 X(K%) = LOG(X1(K%))
1230 Y(K%) = Y1(K%)
1240 NEXT K%
1250 RETURN
1260 FOR K% = 1% TO N%
1270 X(K%) = X1(K%)
1280 Y(K%) = Y1(K%) * Y1(K%)
1290 NEXT K%
1300 RETURN
1310 FOR K% = 1% TO N%
1320 X(K%) = X1(K%) * X1(K%)
1330 Y(K%) = Y1(K%) * Y1(K%)
1340 NEXT K%
1350 RETURN
1360 FOR K% = 1% TO N%
1370 X(K%) = X1(K%)
1380 Y(K%) = 1/Y1(K%)
1390 NEXT K%
1400 RETURN
1410 FOR K% = 1% TO N%
1420 X(K%) = 1/X1(K%)
1430 Y(K%) = 1/Y1(K%)
1440 NEXT K%
1450 RETURN
1460 FOR K% = 1% TO N%
1470 X(K%) = X1(K%)
1480 Y(K%) = LOG(Y1(K%))
1490 NEXT K%
1500 RETURN

```



```

1510 FOR K% = 1% TO N%
1520 X(K%) = LOG(X1(K%))
1530 Y(K%) = LOG(Y1(K%))
1540 NEXT K%
1550 RETURN
1560 PRINT "A = "; A1, " B = "; B1
1570 PRINT "R = "; R1
1580 GOTO 220

```

### Контрольный пример

Число пар: 3

$x=1, 2, 3$

$y=2, 7, 11$

Номер функции	$a$	$b$	$r$
1	4.50	-2.33	0.998
2	1.09	1.57	0.979
3	-12.69	14.40	-0.977
4	8.08	1.84	0.996
5	58.50	-59.00	0.991
6	14.60	-10.10	0.999
7	-0.20	0.65	-0.918
8	-0.14	0.63	0.992
9	0.85	-0.026	0.965
10	1.58	2.09	0.993

## 2.7. ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗМЕНЕНИЙ УСЛОВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТА

Если известно, что вероятность достичь успеха в одном испытании  $P$ , то вероятность добиться  $n$  успехов в  $N$  испытаниях описывается биномиальным распределением:

$$b_{N,P}(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} P^n (1-P)^{N-n}. \quad (2.35)$$

Свойство этого распределения таково, что среднее число успехов в  $N$  испытаниях при проведении многих серий по  $N$  испытаний равно  $PN$ , т. е.

$$\bar{n} = PN. \quad (2.36)$$

Среднее квадратическое отклонение:

$$\sigma_n = \sqrt{NP(1-P)}. \quad (2.37)$$

Программа STAT14 дает значение вероятности получения успехов в проводимых  $N$  испытаниях при вероятности успеха в одном испытании  $P$ .

## Программа STAT14 (Фокал)

```

1.10 T "БИНОМИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ",!,!
1.20 A "Введите число испытаний ",N
1.30 T "Введите вероятность успеха ",!
1.40 A "в одном испытании ",P
1.50 A "Желаемое число успехов ?",M
1.60 S PR = 1
1.70 I (M - 1) 1.5,2.1
1.80 I (N - M) 1.2,2.1
1.90 I (N - M * 2) 2.01
1.91 F I = 1,M; S PR = PR * (N - M + 1)/I
1.92 G 2.1
2.01 F I = 1,N - M; S PR = PR * (M + 1)/I
2.10 S VER = P ^ M * (1 - P) ^ (N - M)
2.20 S VER = VER * PR
2.30 T %8.07,"Вероятность достичь желаемого числа успехов:",I,VER

```

## Программа STAT14 (Бейсик)

```

10 PRINT "БИНОМИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ"
20 PRINT
30 INPUT "Число испытаний ";N%
40 PRINT "Введите вероятность успеха"
50 INPUT "в одном испытании ";P
60 INPUT "Желаемое число успехов ";M%
70 P1 = 1
80 IF M% < 1 GOTO 60
90 IF M% = 1 GOTO 190
100 IF N% < M% GOTO 30
110 IF N% < 2 * M% GOTO 160
120 FOR I% = 1% TO M%
130 P1 = P1 * (N% - M% + I%) / I%
140 NEXT I%
150 GOTO 190
160 FOR I% = 1% TO N% - M%
170 P1 = P1 * (M% + I%) / I%
180 NEXT I%
190 V = P ^ M% * (1 - P) ^ (N% - M%)
200 V! = V * P1
210 PRINT "Вероятность достичь желаемого ", "числа успехов :";V!

```

## Контрольный пример

Число испытаний: 36

Вероятность успеха: 0.5

Желаемое число успехов: 23

Вероятность достичь желаемого числа успехов: 0.0336

Представление о биномиальном распределении помогает решить задачи следующего типа.

Предположим, что эксперимент проводился  $N_1$  раз и некоторое явление, воспринимаемое нами как успех, наблюдалось  $n_1$  раз. Далее мы изменили условия эксперимента и, проведя его  $N_2$  раз, получили успех в  $n_2$  случаях. Для определенности будем считать, что  $n_1/N_1 < n_2/N_2$ . Следует ли отнести разницу в итогах экспериментов за счет чисто случайного характера результата, или можно утверждать, что изменение условий эффективно?

Для ответа на этот вопрос сначала определим параметры биномиального распределения для первой серии:

$$\hat{P} = n_1/N_1, \quad (2.38)$$

$$\hat{\sigma}_n = \sqrt{N_1 \hat{P} (1 - \hat{P})}. \quad (2.39)$$

Далее возьмем за нулевую гипотезу, что изменение условий опыта эффекта не дает. В этом случае вероятность для второй серии должна остаться такой же, а следовательно, параметры распределения для второй серии:

$$\hat{P} = n_1/N_1,$$

$$\bar{n} = N_2 \hat{P} = N_2 n_1/N_1, \quad (2.40)$$

$$\hat{\sigma}_n = \sqrt{N_2 \hat{P} (1 - \hat{P})} = \sqrt{N_2 \frac{n_1}{N_1} \left(1 - \frac{n_1}{N_1}\right)}. \quad (2.41)$$

Теперь можно определить, на сколько стандартных отклонений полученный во второй серии результат больше среднего числа успехов:

$$\frac{n_2 - \bar{n}}{\hat{\sigma}_n} = \frac{n_2 N_1 - N_2 n_1}{N_1 \sqrt{N_2 \frac{n_1}{N_1} \left(1 - \frac{n_1}{N_1}\right)}} = \frac{n_2 N_1 - N_2 n_1}{\sqrt{N_1 N_2 n_1 \left(1 - \frac{n_1}{N_1}\right)}}. \quad (2.42)$$

Далее, аппроксимируя биномиальное распределение гауссовым, что возможно при достаточно большом числе опытов  $N_2$  и величине  $\hat{P}$ , не очень близкой к 0 или 1, определяем вероятность получения числа успехов во второй серии  $n_2$  или больше (уровень значимости) для нулевой гипотезы. При малом уровне значимости гипотезу о неэффективности изменения условий следует отвергнуть.

Программа STAT15 запрашивает размер серий  $N_1$ ,  $N_2$ , число успехов  $n_1$ ,  $n_2$  и рассчитывает уровень значимости.

#### Программа STAT15 (Фокал)

1.10 Т "ПРОВЕРКА ЭФФЕКТИВНОСТИ",!

1.20 Т " ИЗМЕНЕНИЯ УСЛОВИЙ",!

1.30 Т " ЭКСПЕРИМЕНТА",!,!

1.40 А "Введите размер первой серии экспериментов ",N1

1.50 А "Введите число успешных исходов ",M1

1.60 А "Размер второй серии ",N2

1.70 А "Число успешных исходов в ней ",M2

1.80  $S \text{ OT} = 0.5; S \text{ X} = M2; S \text{ MO} = N2 * M1 / N1; S \text{ DI} = \text{MO} * (1 - M1 / N1)$   
 1.90  $I \text{ (X - MO)} \text{ 2.3, 2.5}$   
 2.01  $F \text{ K} = 0.01, 0.01, (X - \text{MO}) / \text{FSQT}(\text{DI}) + 0.0001; D \text{ 2.7};$   
 $S \text{ OT} = \text{OT} + Z * 0.01$   
 2.10  $S \text{ OT} = \text{OT} + (0.3989422 - Z) * 0.01 / 2$   
 2.20  $G \text{ 2.5}$   
 2.30  $S \text{ X} = 2 * \text{MO} - X; D \text{ 2.01}; D \text{ 2.1}$   
 2.50  $S \text{ VER} = 2 - 2 * \text{OT}$   
 2.60  $T \text{ "Вероятность получить столь (или более) отличающийся", !}$   
 2.61  $T \text{ "от первого относительный успех, если предположить, что", !}$   
 2.62  $T \text{ "условия эксперимента изменены не эффективно,$   
 $\text{составляет", !, \%8.07, VER; Q}$   
 2.70  $S \text{ Z} = 0.3989422 * \text{FEXP}(-0.5 * K^2)$

#### Программа STAT15 (Бейсик)

```

10 PRINT "ПРОВЕРКА ЭФФЕКТИВНОСТИ"
20 PRINT "      ИЗМЕНЕНИЯ УСЛОВИЙ"
30 PRINT "      ЭКСПЕРИМЕНТА"
40 INPUT "Введите размер первой серии экспериментов ";N1
50 INPUT "Введите число успешных исходов ";M1
60 INPUT "Размер второй серии ";N2
70 INPUT "Число успешных исходов в ней ";M2
80 T = 0.5
90 X = M2
100 M0 = N2 * M1 / N1
110 D = M0 * (1 - M1 / N1)
120 IF X < M0 GOTO 160
130 IF X = M0 GOTO 180
140 GOSUB 210
150 GOTO 180
160 X = 2 * M0 - X
170 GOSUB 210
180 V1 = 2 - 2 * T
190 PRINT "Вероятность получить столь (или", "более) отличающийся от
    первого", "относительный успех, если пред-", "положить, что условия
    экспери-", "мента изменены не эффективно", "составляет", V1
200 END
210 FOR K = 0.01 TO (X - M0) / SQR(D) + 0.0001 STEP 0.01
220 Z = 0.3989422 * EXP(-0.5 * K * K)
230 T = T + Z * 0.01
240 NEXT K
250 T = T + (0.3989422 - Z) * 0.005
260 RETURN
  
```

#### Контрольный пример

Размер первой серии: 600

Число успехов: 360

Размер второй серии: 300

Число успехов: 165

Вероятность получить столь (или более) отличающийся от первого относительный успех, если предположить, что условия эксперимента изменены не эффективно, составляет 0.0784

### 3. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ПРОГРАММЫ

#### 3.1. ОПЕРАЦИИ С МАТРИЦАМИ

Многие операции с матрицами не вызывают сложности, когда матрица рассматривается лишь как некий двумерный массив, над каждым элементом которого проводят одинаковые операции. Такими операциями являются умножение и деление на константу, сложение с константой.

Программа MAT1 осуществляет ввод матрицы, умножение, деление на константу, сложение с константой и транспонирование матрицы по выбору пользователя.

##### Программа MAT1 (Фокал)

```
1.10 T "ОПЕРАЦИИ НАД МАТРИЦЕЙ", %2.0,1,1
1.20 A "Введите число столбцов", NB
1.30 A "Введите число строк", NS
1.40 F I = 1, NS; D 2
1.50 T 1, "Вид операции", 1, "сложение — 1", 1,
      "умножение — 2", 1
1.60 T "деление — 3", 1, "транспонирование — 4"; A D
1.70 S DR = 2.5 + D/10; G DR
2.10 T 1; F K = 1, NB; T "элемент", I, ", K; AA(I, K)
2.20 T 1, "Проверьте", 1; F K = 1, NB; T "элемент", I, ", ", K,
      %8.04, A(I, K), %2.0, 1
2.30 A "Правильно? (YES/NO)", YES
2.40 I (YES — 0YES) 2.1, 2.5, 2.1
2.50 R
2.60 A "Константа", X; F I = 1, NS; F K = 1, NB;
      S B(I, K) = A(I, K) + X; D 2.62
2.61 G 1.5
2.62 T 1, "элемент", I, K, %8.04, B(I, K), %2.0
2.63 T 1, "элемент", K, I, %8.04, B(K, I), %2.0
2.70 A "Константа", X; F I = 1, NS; F K = 1, NB; S B(I, K) = A(I, K) * X; D 2.62
2.71 G 1.5
2.80 A "Константа", X; F I = 1, NS; F K = 1, NB; S B(I, K) = A(I, K) / X; D 2.62
2.81 G 1.5
2.90 F I = 1, NS; F K = 1, NB; S B(K, I) = A(I, K); D 2.63
2.91 G 1.5
```

##### Программа MAT1 (Бейсик)

```
10 DIM A(20,20), B(20,20)
20 PRINT "ОПЕРАЦИИ НАД МАТРИЦЕЙ"
```

```

30 PRINT
40 INPUT "Число столбцов";NB
50 INPUT "Число строк ";NS
60 FOR I=1 TO NS
70 FOR K=1 TO NB
80 PRINT "элемент";I," ";K;
90 INPUT A(I,K)
100 NEXT K
110 PRINT "Проверьте :"

```

```

490 FOR K=1 TO NB
500 B(I,K) = A(I,K) * X
510 NEXT K,I
520 GOTO 310
530 INPUT "константа";X
540 FOR I=1 TO NS
550 FOR K=1 TO NB
560 B(I,K) = A(I,K)/X
570 NEXT K,I
580 GOTO 310
590 FOR I=1 TO NS
600 FOR K=1 TO NB
610 B(K,I) = A(I,K)
620 NEXT K,I
630 GOTO 360

```

Сложностей не вызывают и операции умножения матрицы на матрицу и сложения матрицы с матрицей.

Программа MAT2 осуществляет ввод матриц и их умножение.

#### Программа MAT2 (Фокал)

```

1.10 T "УМНОЖЕНИЕ МАТРИЦ", %2.0,1,!
1.20 A "Введите число столбцов 1-ой матрицы",NB
1.30 A "Введите число строк 1-ой матрицы",NS
1.40 F I=1,NS;D 2
1.50 F I=1,NS;F K=1,NB;S B(I,K) = A(I,K)
1.60 S IB=NB;S IS=NS
1.70 A "Введите число столбцов 2-ой матрицы",NB
1.80 A "Введите число строк 2-ой матрицы",NS;D 1.4
1.81 I (IB - NS) 1.82,1.9,1.82
1.82 T 1,"Число столбцов 1-ой матрицы отличается
от числа строк 2-ой",!;G 1.2
1.90 F P=1,IS;F L=1,NB;S C(P,L)=0;F I=1,IB;
S C(P,L) = C(P,L) + B(P,I) * A(I,L)
1.95 F P=1,IS;F L=1,NB;T 1,"элемент",P,L,%8.04,C(P,L),%2.0
1.96 Q
2.10 T !;F K=1,NB;T "элемент",I,"",K;A A(I,K)
2.20 T 1,"Проверьте",!;F K=1,NB;T "элемент",I,"",K,
%8.04,A(I,K),%2.0,!
2.30 A "Правильно ? (YES/NO)",YES
2.40 I (YES - 0YES) 2.1,2.5,2.1
2.50 R

```

```

10 DIM A(20,20),B(20,20),C(20,20)
20 PRINT "УМНОЖЕНИЕ МАТРИЦ"
30 PRINT
40 INPUT "Число столбцов 1-ой матрицы";NB
50 INPUT "Число строк 1-ой матрицы";NS
60 GOSUB 290
70 FOR I=1 TO NS
80 FOR K=1 TO NB
90 B(I,K)=A(I,K)
100 NEXT K,I
110 IB=NB
120 IS=NS
130 INPUT "Число столбцов 2-ой матрицы";NB
140 INPUT "Число строк 2-ой матрицы ";NS
150 IF IB<NS GOTO 260
160 GOSUB 290
170 FOR P=1 TO IS
180 FOR L=1 TO NB
190 C(P,L)=0
200 FOR I=1 TO IB
210 C(P,L)=C(P,L)+B(P,I)*A(I,L)
220 NEXT I
230 PRINT "элемент";P," ";L;C(P,L)
240 NEXT L,P
250 END
260 PRINT
270 PRINT "Число столбцов 1-ой матрицы не", "равно числу строк
    2-ой !"
280 GOTO 40
290 FOR I=1 TO NS
300 FOR K=1 TO NB
310 PRINT "элемент";I," ";K;
320 INPUT A(I,K)
330 NEXT K
340 PRINT "Проверьте : "
350 FOR K=1 TO NB
360 PRINT "элемент";I," ";K;A(I,K)
370 NEXT K
380 INPUT "Правильно (Y/N)";YX
390 IF YX="Y" GOTO 400 ELSE IF YX<>"N" GOTO 380 ELSE GOTO 300
400 NEXT I
410 PRINT

```

Программа МАТ3 осуществляет ввод матриц и их сложение.



### Программа МАТЗ (Фокал)

```

1.10 Т "СЛОЖЕНИЕ МАТРИЦ",%2.0,1,1
1.20 А "Введите число столбцов 1-ой матрицы",NB
1.30 А "Введите число строк 1-ой-матрицы",NS
1.40 F I=1,NS;D 2
1.50 F I=1,NS;F K=1,NB;S B(I,K)=A(I,K)
1.60 S IB=NB; S IS=NS
1.70 А "Введите число столбцов 2-ой матрицы",NB
1.80 А "Введите число строк 2-ой матрицы",NS;D 1.4
1.81 I (IS — NS) 1.82,1.83,1.82
1.82 Т !,"Число строк 1-ой матрицы отличается от 2-ой",!,!;G 1.2
1.83 I (IB — NB) 1.84,1.9,1.84
1.84 Т !,"Число столбцов 1-ой матрицы отличается от 2-ой",!,!;G 1.2
1.90 F P=1,IS;F L=1,NB;S C(P,L)=A(P,L)+B(P,L)
1.95 F P=1,IS;F L=1,NB;T !,"элемент",P,L,%8.04,C(P,L),%2.0
1.96 Q
2.10 Т !;F K=1,NB;T "элемент",I,"",K;A A(I,K)
2.20 Т !,"Проверьте",!;F K=1,NB;T "элемент",I,"",K,%8.04,
    A(I,K),%2.0,1
2.30 А "Правильно ? (YES/NO)",YES
2.40 I (YES — YES) 2.1,2.5,2.1
2.50 R
    
```

### Программа МАТЗ (Бейсик)

```

10 DIM A(20,20),B(20,20),C(20,20)
20 PRINT "СЛОЖЕНИЕ МАТРИЦ"
30 PRINT
40 INPUT "Число столбцов 1-ой матрицы";NB
50 INPUT "Число строк 1-ой матрицы";NS
60 GOSUB 300
70 FOR I=1 TO NS
80 FOR K=1 TO NB
90 B(I,K)=A(I,K)
100 NEXT K,I
110 IB=NB
120 IS=NS
130 INPUT "Число столбцов 2-ой матрицы";NB
140 INPUT "Число строк 2-ой матрицы";NS
150 IF IS<NS GOTO 240
160 IF IB<NB GOTO 270
170 GOSUB 300
180 FOR P=1 TO IS
190 FOR L=1 TO NB
200 C(P,L)=A(P,L)+B(P,L)
210 PRINT "элемент";P,"",L;C(P,L)
220 NEXT L,P
    
```

```

230 END
240 PRINT
250 PRINT "Число строк 1-ой матрицы не", "равно числу строк 2-ой !"
260 GOTO 40
270 PRINT
280 PRINT "Число столбцов 1-ой матрицы не",
"равно числу столбцов 2-ой !"
290 GOTO 40
300 FOR I=1 TO NS
310 FOR K=1 TO NB
320 PRINT "элемент";I," ";K;
330 INPUT A(I,K)
340 NEXT K
350 PRINT "Проверьте : "
360 FOR K=1 TO NB
370 PRINT "элемент";I," ";K;A(I,K)
380 NEXT K
390 INPUT "Правильно (Y/N)";YX
400 IF YX="Y" GOTO 410 ELSE IF YX("<N" GOTO 390
ELSE GOTO 310
410 NEXT I
420 RETURN

```

Поиск обратной матрицы  $A^{-1}$  по известной матрице  $A$  на ЭВМ наиболее удобно вести способом окаймления. Суть его заключается в том, что матрица вида

$$A = \begin{pmatrix} a_{1,1} & \dots & a_{1,n} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n,1} & \dots & a_{n,n} \end{pmatrix}$$

представляется в виде последовательности матриц:

$$\begin{aligned}
A_1 &= (a_{1,1}), \\
A_2 &= \begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} \\ a_{2,1} & a_{2,2} \end{pmatrix} = \left( \frac{A_1}{a_{2,1}} \mid \frac{a_{1,2}}{a_{2,2}} \right), \\
A_3 &= \begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & a_{1,3} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & a_{2,3} \\ a_{3,1} & a_{3,2} & a_{3,3} \end{pmatrix} = \left( \frac{A_2}{a_{3,1} \ a_{3,2}} \mid \frac{a_{1,3}}{a_{2,3}} \right), \\
A &= A_n = \left[ \begin{array}{c|c} & \begin{matrix} a_{1,n} \\ \vdots \\ a_{n-1,n} \end{matrix} \\ \hline A_{n-1} & a_{n-1,n} \\ \hline a_{n,1} \dots a_{n,n-1} & a_{n,n} \end{array} \right].
\end{aligned}$$

Известно, что для матрицы второго порядка  $A_2$  обратная матрица представляется в виде:

$$A_2^{-1} = \begin{bmatrix} a_{2,2} & -\frac{a_{1,2}}{\Delta} \\ -\frac{a_{2,1}}{\Delta} & \frac{a_{1,1}}{\Delta} \end{bmatrix},$$

где  $\Delta$  — определитель матрицы второго порядка  $A_2$

$$\Delta = a_{1,1}a_{2,2} - a_{1,2}a_{2,1}.$$

Рассмотрим теперь, как найти матрицу  $A_{k+1}^{-1}$ , зная матрицу  $A_{k+1}$  и  $A_k^{-1}$ .

$$A_{k+1} = \left( \begin{array}{c|c} & \begin{matrix} a_{1,k+1} \\ \vdots \\ a_{k,k+1} \end{matrix} \\ \hline A_k & \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c|c} A_k & V_1 \\ \hline V_2 & a_{k+1,k+1} \end{array} \right),$$

где  $V_1$  — вектор-столбец;  $V_2$  — вектор-строка.

Тогда можно показать, что

$$A_{k+1}^{-1} = \left( \begin{array}{c|c} A_k^{-1} + \frac{A_k^{-1}V_1V_2A_k^{-1}}{a_{k+1,k+1} - V_2A_k^{-1}V_1} & -\frac{A_k^{-1}V_1}{a_{k+1,k+1} - V_2A_k^{-1}V_1} \\ \hline -\frac{V_2A_k^{-1}}{a_{k+1,k+1} - V_2A_k^{-1}V_1} & \frac{1}{a_{k+1,k+1} - V_2A_k^{-1}V_1} \end{array} \right).$$

Естественно, что матрица  $A$  не должна быть особенной, так как в противном случае обратная матрица не существует.

В данном методе, однако, необходимо, чтобы и все промежуточные матрицы  $A_k$  не имели особенности.

Программа МАТ4 позволяет найти обратную матрицу.

#### Программа МАТ4 (Фокал)

- 1.10 Т "ОБРАЩЕНИЕ МАТРИЦ", %2.0,!,!
- 1.20 А "Введите число столбцов матрицы", NB
- 1.30 А "Введите число строк матрицы", NS
- 1.35 I (NB — NS) 1.36, 1.4, 1.36
- 1.36 Т !, "Матрица не квадратная", !, !; G 1.2
- 1.40 F I = 1, NS; D 2
- 1.50 I (NB — 2) 2.6, 2.7, 1.6
- 1.60 D 2.7; D 2.8; D 2.81; F J = 2, NB — 1; D 3
- 1.70 F I = 1, NB; F K = 1, NB; Т !, "элемент", I, K, %8.04, B(I, K), %2.0
- 1.80 Q
- 2.10 Т !; F K = 1, NB; Т "элемент", I, "", "", K; A A(I, K)
- 2.20 Т !, "Проверьте", !; F K = 1, NB; Т "элемент", I, "", "", K, %8.04, A(I, K), %2.0, !

2.30 A "Правильно ? (YES/NO)", YES

2.40 I (YES — 0YES) 2.1, 2.5, 2.1

2.50 R

2.60 S  $B(1,1) = I/A(1,1); T !, \text{"элемент } 1,1", \%8.04, B(1,1); Q$

2.70 S  $DE = A(1,1) * A(2,2) - A(1,2) * A(2,1)$

2.80 F  $I = 1, 2; F K = 1, 2; S B(I,K) = A(I,K) * (-1)^{(I+K)}/DE$

2.81 S  $B = B(1,1); S B(1,1) = B(2,2); S B(2,2) = B$

2.90 F  $I = 1, 2; F K = 1, 2; T !, \text{"элемент"}, I, K, \%8.04, B(I,K), \%2.0$

2.91 Q

3.10 F  $I = 1, J; S VS(I) = 0; F K = 1, J; S VS(I) = VS(I) + B(I,K) * A(K, J + 1)$

3.20 F  $I = 1, J; S VL(I) = 0; F K = 1, J; S VL(I) = VL(I) + A(J + 1, K) * B(K, I)$

3.30 S  $DI = 0; F I = 1, J; S DI = DI + A(J + 1, I) * VS(I)$

3.40 F  $I = 1, J; F K = 1, J; S MA(I,K) = VS(I) * VL(K)$

3.50 S  $KO = 1/A(J + 1, J + 1) - DI$

3.60 F  $I = 1, J; F K = 1, J; S B(I,K) = B(I,K) + MA(I,K) * KO$

3.70 F  $I = 1, J; S B(J + 1, I) = -VL(I) * KO; S B(I, J + 1) = -VS(I) * KO$

3.80 S  $B(J + 1, J + 1) = KO$

### Программа МАТ4 (Бейсик)

```
10 DIM A(20,20), B(20,20), MA(20,20), VS(10), VL(10)
20 PRINT "    ОБРАЩЕНИЕ МАТРИЦ"
30 PRINT
40 INPUT "Число столбцов "; NB
50 INPUT "Число строк "; NS
60 IF NB < NS GOTO 490
70 FOR I = 1 TO NS
80 FOR K = 1 TO NB
90 PRINT "элемент"; I, " ", K;
100 INPUT A(I,K)
110 NEXT K
120 PRINT "Проверьте : "
130 FOR K = 1 TO NB
140 PRINT "элемент"; I, " ", K; A(I,K)
150 NEXT K
160 INPUT "Правильно (Y/N)"; YX
170 IF YX = "Y" GOTO 180 ELSE IF YX < "N" GOTO 160 ELSE
    GOTO 80
180 NEXT I
190 IF NB = 1 GOTO 520
200 IF NB = 2 GOTO 550
210 GOSUB 610
220 FOR J = 2 TO NB - 1
230 DN = 0
240 FOR I = 1 TO J
250 VS(I) = 0
260 VL(I) = 0
```

```

270 FOR K=1 TO J
280 VS(I)=VS(I)+BI(I,K)*A(K,J+1)
290 VL(I)=VL(I)+A(J+1,K)*BI(K,I)
300 NEXT K
310 DN=DN+A(J+1,I)*VS(I)
320 NEXT I
330 KO=1/(A(J+1,J+1)-DN)
340 FOR I=1 TO J
350 FOR K=1 TO J
360 MA(I,K)=VS(I)*VL(K)
370 BI(I,K)=BI(I,K)+MA(I,K)*KO
380 NEXT K
390 BI(J+1,I)=-VL(I)*KO
400 BI(I,J+1)=-VS(I)*KO
410 NEXT I
420 BI(J+1,J+1)=KO
430 NEXT J
440 FOR I=1 TO NB
450 FOR K=1 TO NB
460 PRINT "элемент";I," ";K;BI(I,K)
470 NEXT K,I
480 END
490 PRINT
500 PRINT "Матрица не квадратная!"
510 GOTO 40
520 BI(1,1)=1/A(1,1)
530 PRINT "элемент 1 ,1 ";BI(1,1)
540 END
550 GOSUB 610
560 FOR I=1 TO 2
570 FOR K=1 TO 2
580 PRINT "элемент";I," ";K;BI(I,K)
590 NEXT K,I
600 END
610 DE=A(1,1)*A(2,2)-A(1,2)*A(2,1)
620 BI(1,1)=A(2,2)/DE
630 BI(2,2)=A(1,1)/DE
640 BI(1,2)=-A(1,2)/DE
650 BI(2,1)=-A(2,1)/DE
660 RETURN

```

### Контрольный пример

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 5 & 6 & 7 & 8 \\ -3 & 4 & 0 & 2 \\ -5 & -6 & 2 & 0 \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} 0.1964 & -0.0536 & -0.1786 & -0.1071 \\ 0.6161 & 0.2589 & 0.1964 & 0.0179 \\ -1.3571 & 0.6429 & 0.1429 & 0.2857 \\ 1.5268 & -0.5982 & -0.1607 & -0.1964 \end{bmatrix}$$

В ряде случаев оказывается необходимым вычислить определитель. Ниже описан удобный метод — метод вычеркивания строк. Его идея заключается в том, что если некоторый элемент определителя  $a_{l,m}$  равен 1, то старый определитель порядка  $n$  связан с некоторым новым порядка  $n-1$  соотношением:

$$\Delta_n = (-1)^{l+m} \Delta_{n-1}.$$

Новый определитель строится из старого путем вычеркивания строк, причем оставшиеся элементы равны старым, уменьшенным на произведение тех элементов на отброшенных строках, на которые проецируется искомый элемент. Удобнее всего при машинном расчете отбрасывать последнюю строку и столбец, что не всегда возможно, так как последний элемент определителя может оказаться нулевым. В этом случае необходимо поменять последнюю строку (или столбец) с какой-либо другой строкой (столбцом), где последний элемент не равен нулю. При этом следует учесть изменение знака. Далее строка или столбец делятся на последний элемент, после чего и происходит вычеркивание.

Рассмотрим пример:

$$\begin{aligned} \Delta_3 &= \begin{vmatrix} -1 & 6 & 4 \\ 2 & 4 & 5 \\ 5 & 2 & 0 \end{vmatrix} = -1 \begin{vmatrix} -1 & 4 & 6 \\ 2 & 5 & 4 \\ 5 & 0 & 2 \end{vmatrix} = -2 \begin{vmatrix} -1 & 4 & 3 \\ 2 & 5 & 2 \\ 5 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \\ &= -2 (-1)^{3+3} \begin{vmatrix} -1-5 \cdot 3 & 4-0 \cdot 3 \\ 2-5 \cdot 2 & 5-0 \cdot 2 \end{vmatrix} = -2 \begin{vmatrix} -16 & 4 \\ -8 & 5 \end{vmatrix} = 96. \end{aligned}$$

Программа МАТ5 вычисляет определитель.

#### Программа МАТ5 (Фокал)

- ```

1.10 T "ВЫЧИСЛЕНИЕ ОПРЕДЕЛИТЕЛЯ", %2.0,1,1
1.20 A "Введите число столбцов",NB
1.30 A "Введите число строк",NS
1.35 I (NB - NS) 1.36,1.4,1.36
1.36 T 1,"Число строк не равно числу столбцов!",1,1;G 1.2
1.40 F I=1,NS;D 2
1.50 S OPR=1;I (NB - 2) 2.6,2.7,1.6
1.60 F I=3,NB;D 3
1.70 D 2.7
2.10 T !;F K=1,NB;T "элемент",I,"",K;A A(I,K)
2.20 T 1,"Проверьте",!;F K=1,NB;T "элемент",I,"",K,%8.04,
    A(I,K),%2.0,1
2.30 A "Правильно ? (YES/NO)",YES
2.40 I (YES - 0YES) 2.1,2.5,2.1
2.50 R
2.60 S OPR=A(1,1);D 2.9

```

2.70 S OPR = OPR \* (A(1, 1) \* A(2, 2) - A(1, 2) \* A(2, 1)); D 2.9  
 2.90 T !, !, "определитель = ", %8.04, OPR; Q  
 3.10 S M = NB - I + 3; S L = M;  
 3.20 I (A(M, L)) 3.4, 3.3, 3.4  
 3.30 S L = L - 1; I (L) 3.99, 3.99, 3.2  
 3.40 I (L - M) 3.5, 3.6  
 3.50 F P = 1, M; S B(P) = A(P, M); S A(P, M) = A(P, L); S A(P, L) = B(P)  
 3.51 S OPR = OPR \* (-1)  
 3.60 S OPR = OPR \* A(M, M); F L = 1, M; S A(L, M) = A(L, M) / A(M, M)  
 3.70 F L = 1, M - 1; F K = 1, M - 1; S A(L, K) = A(L, K) - A(L, M) \* A(M, K)  
 3.80 R  
 3.99 S OPR = 0; D 2.9

### Программа МАТ5 (Бейсик)

10 DIM A(20, 20), B(10)  
 20 PRINT "ВЫЧИСЛЕНИЕ ОПРЕДЕЛИТЕЛЯ"  
 30 PRINT  
 40 INPUT "Число столбцов "; NB  
 50 INPUT "Число строк "; NS  
 60 IF NB < NS GOTO 480  
 70 FOR I = 1 TO NS  
 80 FOR K = 1 TO NB  
 90 PRINT "элемент"; I, ", "; K;  
 100 INPUT A(I, K)  
 110 NEXT K  
 120 PRINT "Проверьте :"  
 130 FOR K = 1 TO NB  
 140 PRINT "элемент"; I, ", "; K; A(I, K)  
 150 NEXT K  
 160 INPUT "Правильно (Y/N)"; YX  
 170 IF YX = "Y" GOTO 180 ELSE IF YX < "N" GOTO 160 ELSE  
 GOTO 80  
 180 NEXT I  
 190 OR = 1  
 200 IF NB = 1 GOTO 510  
 210 IF NB = 2 GOTO 450  
 220 FOR I = 3 TO NB  
 230 M = NB - I + 3  
 240 L = M  
 250 IF A(M, L) < 0 GOTO 280  
 260 L = L - 1  
 270 IF L > 0 GOTO 250 ELSE GOTO 530  
 280 IF L = M GOTO 350  
 290 FOR P = 1 TO M  
 300 B(P) = A(P, M)  
 310 A(P, M) = A(P, L)

```

320 A(P,L)=B(P)
330 NEXT P
340 OR=OR*(-1)
350 OR=OR*A(M,M)
360 FOR L=1 TO M
370 A(L,M)=A(L,M)/A(M,M)
380 NEXT L
390 FOR L=1 TO M-1
400 FOR K=1 TO M-1
410 A(L,K)=A(L,K)-A(L,M)*A(M,K)
420 NEXT K
430 NEXT L
440 NEXT I
450 OR!=OR*(A(1;1)*A(2,2)-A(1,2)*A(2,1))
460 PRINT "определитель=";OR!
470 END
480 PRINT
490 PRINT "Числа строк и столбцов не равны"
500 GOTO 40
510 OR!=A(1,1)
520 GOTO 460
530 OR!=0
540 GOTO 460

```

Контрольный пример

$$\begin{vmatrix} -1 & 6 & 4 \\ 2 & 4 & 5 \\ 5 & 2 & 0 \end{vmatrix} = 96.$$

Существенной задачей является нахождение собственных чисел и векторов матрицы. Собственные числа и собственные вектора удовлетворяют уравнению:

$$AV = \lambda V. \quad (3.1)$$

Наиболее простой и эффективный способ найти наибольшее по модулю собственное значение заключается в получении итераций вектора  $V^{(m)}$ :

$$V^{(m+1)} = AV^{(m)}. \quad (3.2)$$

Если процесс, начиная с некоторого начального вектора сходится, то

$$\lambda_1 = \lim (V_i^{(m+1)} / V_i^{(m)}), \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.3)$$

Практически  $\lambda_1 = \frac{V_i^{(m+1)}}{V_i^{(m)}}$  для достаточно большого  $m$ .

Если предел не существует, то отношение  $V_i^{(m+1)} / V_i^{(m)}$  флуктуирует по мере роста  $m$ .



Удобно в качестве  $\lambda_1$  взять величину  $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (V_i^{m+1}/V_i^{(m)})$ .

Обратим внимание на то, что

$$V^{(m)} = A^m V. \quad (3.4)$$

В качестве первого собственного вектора матрицы можно взять  $V^{(m)}$ , нормировав его в соответствии с

$$\sum_{i=1}^n (V_i^{(m)})^2 = 1. \quad (3.5)$$

Программа МАТ6 вычисляет наибольшее по модулю собственное число и соответствующий собственный вектор.

#### Программа МАТ6 (Фокал)

```

1.10 T " ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННЫХ",%2.0,1
1.15 T "ЗНАЧЕНИЯ И ВЕКТОРА МАТРИЦЫ",1,1
1.20 A "Введите число столбцов ",NB
1.30 A "Введите число строк ",NS
1.35 I (NB — NS) 1.36,1.4,1.36
1.36 T 1,"Число строк не равно числу столбцов!",1,1;G 1.2
1.40 F I = 1,NS;D 2
1.50 S IN = 1;F I = 1,NB;T "элемент",I," первого приближения";A B(I)
1.60 F I = 1,NB;S C(I) = 0;F P = 1,NB;S C(I) = C(I) + A(I,P) * B(P)
1.70 S KO = 0;F I = 1,NB;S KO = KO + C(I)^2
1.71 S DE = 0;F I = 1,NB;S C(I) = C(I)/FSQT(KO);
      S DE = DE + FABS( (C(I) — B(I)/C(I) )
1.80 I (0.001 * NB — DE) 1.9;T "интерполяция N",IN,1,
      "собственное значение",%8.04
1.81 T FSQT(KO),1,"собственный вектор :";F I = 1,NB;T 1,C(I)
1.82 Q
1.90 S IN = IN + 1;F I = 1,NB;S B(I) = C(I)
1.91 G 1.6
2.10 T 1;F K = 1,NB;T "элемент",I,"",K;A A(I,K)
2.20 T 1,"Проверьте",1;F K = 1,NB;T "элемент",I,"",K,
      %8.04,A(I,K),%2.0,1
2.30 A "Правильно ? (YES/NO)",YES
2.40 I (YES — 0YES) 2.1,2.5,2.1
2.50 R

```

#### Программа МАТ6 (Бейсик)

```

10 DIM A(20,20),B(10),C(10)
20 PRINT "ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОБСТВЕННЫХ"
30 PRINT "ЗНАЧЕНИЯ И ВЕКТОРА МАТРИЦЫ"
40 PRINT
50 INPUT "Число столбцов ";NB

```

```

60 INPUT "Число строк ";NS
70 IF NB<)NS GOTO 530
80 FOR I=1 TO NS
90 FOR K=1 TO NB
100 PRINT "элемент";I," ";K;
110 INPUT A(I,K)
120 NEXT K
130 PRINT "Проверьте :'"
140 FOR K=1 TO NB
150 PRINT "элемент";I," ";K;A(I,K)
160 NEXT K
170 INPUT "Правильно (Y/N)";YX
180 IF YX="Y" GOTO 190 ELSE IF YX<)"N" GOTO 170 ELSE
    GOTO 90
190 NEXT I
200 I1=1
210 FOR I=1 TO NB
220 PRINT "элемент";I;" первого приближения"
230 INPUT B(I)
240 NEXT I
250 K0=0
260 FOR I=1 TO NB
270 C(I)=0
280 FOR P=1 TO NB
290 C(I)=C(I)+A(I,P)*B(P)
300 NEXT P
310 K0=K0+C(I)*C(I)
320 NEXT I
330 D1=0
340 FOR I=1 TO NB
350 C(I)=C(I)/SQR(K0)
360 D1=D1+ABS((C(I)-B(I))/C(I))
370 NEXT I
380 IF D1<0.001*NB GOTO 440
390 I1=I1+1
400 FOR I=1 TO NB
410 B(I)=C(I)
420 NEXT I
430 GOTO 250
440 PRINT "интерполяция N";I1
450 K01=SQR(K0)
460 PRINT "собственное значение";K01
470 PRINT "собственный вектор :'"
480 FOR I=1 TO NB
490 C1=C(I)
500 PRINT C1
510 NEXT I

```

520 END

530 PRINT

540 PRINT "Числа строк и столбцов не равны"

550 GOTO 50

Контрольный пример

Матрица:  $\begin{pmatrix} 3 & 2 & 1 \\ 1 & 3 & 7 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$  Начальный вектор:  $\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ .

Интерполяция № 8, собственное число 5.4702

Собственный вектор:  $\begin{pmatrix} 0.6599 \\ 0.7332 \\ 0.1642 \end{pmatrix}$ .

### 3.2. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ

Для численного решения уравнений существует много различных методов: метод половинного деления, метод хорд, метод касательных (Ньютона), метод, комбинированный из хорд и касательных, метод итераций и др. Обилие методов своим происхождением обязано желанию получить возможность вычислить корень с заданной точностью при наименьшем количестве вычислений.

Однако методы, дающие быструю сходимость, в ряде случаев, оказываются очень медленными (а иногда и вообще неспособными) для других уравнений.

Так, метод Ньютона (о котором будет рассказано далее) оказывается совершенно неработающим там, где корни уравнения совпадают с малыми значениями производной.

Следует поэтому разделять тактику применения методов при ручном поиске корней и работе на ЭВМ. Предпочтение при работе на персональной ЭВМ необходимо отдавать методам, гарантирующим сходимость, хотя, возможно, и проигрывающим во времени. При ручном подсчете метод, дающий максимальную скорость, предпочтительнее, так как если на некотором этапе поиска, когда Вы достаточно приблизились к корню, начинает проявляться плохая сходимость, то Вы сразу замечаете это и можете уточнить корень уже другим методом.

Вообще всю процедуру нахождения действительных корней следует понимать как выполнение двух операций — отделение корней и их уточнение.

Понятно, что если непрерывная функция имеет разные знаки на границах интервала, то на этом интервале лежит по крайней мере один действительный корень. Делением интервала на две части с определением знаков функции на границах новых интервалов и выбором правильного нового интервала можно уточнить значение этого корня.

Программа МАТ7 определяет действительный корень уравнения с заданной точностью внутри интервала, заведомо его содержащего, методом половинного деления.

#### Программа МАТ7 (Фокал)

4.10 T "ПОИСК КОРНЯ НА ИНТЕРВАЛЕ (A,B)",I  
4.11 T " ДЕЛЕНИЕМ ИНТЕРВАЛА ПОПОЛАМ",I,I  
4.15 T "Группа строк 5 должна содержать расчет Y(X)",I  
4.16 A "Вы вставили расчет ? (YES/NO) ", YES  
4.17 I (YES — 0YES) 4.18,4.2,4.18  
4.18 T I,"Вставьте расчет Y(X) в группу строк 5";Q  
4.20 T "Границы интервала :",I  
4.30 A "A=",A  
4.40 A "B=",B  
4.50 A "Точность ответа в % ",TC  
4.60 S Z=(A+B)/2;S X=A;D 5;S YA=Y  
4.70 S X=Z;D 5  
4.80 I (YA\*X) 4.82,4.99,4.84  
4.82 S B=X;Q 4.9  
4.84 S A=X  
4.90 I (FABS((B-A)/A) — TC/100) 4.99,4.99,4.6  
4.99 T I,"X=",X;Q

#### Программа МАТ7 (Бейсик)

10 PRINT "ПОИСК КОРНЯ НА ИНТЕРВАЛЕ (A,B)"  
20 PRINT " ДЕЛЕНИЕМ ИНТЕРВАЛА ПОПОЛАМ"  
30 PRINT  
40 PRINT "Начиная со строки 310, должен"  
50 PRINT "находится расчет Y(X)"  
60 INPUT "Вы вставили расчет (Y/N)";A\$  
70 IF A\$="N" GOTO 270 ELSE IF A\$("<Y" GOTO 60  
80 PRINT "Границы интервала :"  
90 INPUT "A=";A  
100 INPUT "B=";B  
110 INPUT "Точность ответа в %";TC  
120 Z=(A+B)/2  
130 X=A  
140 GOSUB 310  
150 YA=Y  
160 X=Z  
170 GOSUB 310  
180 IF Y=0 GOTO 240  
190 IF YA\*X>0 GOTO 220  
200 B=X  
210 GOTO 230  
220 A=X

```

230 IF ABS( (B - A)/A) - TC/100 > 0 GOTO 120
240 XI = X
250 PRINT "X = "; XI
260 END
270 PRINT "Вставьте расчет Y(X), начиная со ";
280 PRINT "строки 310"
290 PRINT "Программа расчета должна закан-",
    "чиваться командой RETURN"
300 END
310 RETURN

```

#### Контрольный пример

$$y = 7x^3 + 6x^2 - x + 1; \quad a = -2; \quad b = 1.$$

|              |               |
|--------------|---------------|
| Точность 1 % | $x = -1.1035$ |
| 0.1 %        | $x = -1.1042$ |
| 0.001 %      | $x = -1.1038$ |

Несколько быстрее можно уточнить положение корня, если делить отрезок не пополам, а пропорционально модулям значений функции на границах интервала. Для линейной функции в этом случае получается точное определение корня. Для остальных функций близость получаемого значения к точному корню определяется степенью близости функции на интервале к линейной зависимости.

Пусть корень уравнения  $F(x) = 0$  лежит на отрезке  $[a, b]$ , тогда получаемое по этому методу приближение есть

$$x_1 = a + \frac{|F(a)|}{|F(a)| + |F(b)|} (b - a). \quad (3.6)$$

Следующее приближение можно получить, используя предыдущее приближение в качестве граничной точки интервала вместо той, где знак функции совпадает со знаком  $F(x_1)$ .

Учитывая, что для этого метода модуль разности между последним и предпоследним приближениями к корню больше отстояния последнего приближения от истинного значения, можно легко получить значение корня с заданной точностью. Программа MAT8 определяет действительный корень уравнения с заданной точностью внутри интервала, заведомо его содержащего, методом хорд.

#### Программа MAT8 (Фокал)

```

4.10 T "ПОИСК КОРНЯ НА ИНТЕРВАЛЕ (A,B)", I
4.11 T "      МЕТОДОМ ХОРД      ", I, I
4.15 T "Группа строк 5 должна содержать расчет Y(X)", I
4.16 A "Вы вставили расчет ? (YES/NO) ", YES
4.17 I (YES - 0YES) 4.18, 4.2, 4.18
4.18 T I, "Вставьте расчет Y(X) в группу строк 5"; Q

```

4.20 T "Границы интервала :", I  
 4.30 A "A =", A  
 4.40 A "B =", B  
 4.50 A "Точность ответа в % ", TC  
 4.55 S X1 = X  
 4.60 S X = B; D 5; S YB = Y; S X = A; D 5; S YA = Y;  
       S Z = A + (B - A) \* FABS(YA) / (FABS(YA) + FABS(YB))  
 4.70 S X = Z; D 5  
 4.80 I (YA \* Y) 4.82, 4.99, 4.84  
 4.82 S B = X; G 4.9  
 4.84 S A = X  
 4.90 I (FABS((X1 - X) / X) - TC / 100) 4.99, 4.99, 4.55  
 4.99 T I, "X =", X; Q

### Программа MAT8 (Бейсик)

10 PRINT "ПОИСК КОРНЯ НА ИНТЕРВАЛЕ (A,B)"  
 20 PRINT "                  МЕТОДОМ ХОРД"  
 30 PRINT  
 40 PRINT "Начиная со строки 350, должен "  
 50 PRINT "находится расчет Y(X)"  
 60 INPUT "Вы вставили расчет (Y/N)"; A\$  
 70 IF A\$ = "N" GOTO 310 ELSE IF A\$ <> "Y" GOTO 60  
 80 PRINT "Границы интервала :"  
 90 INPUT "A =", A  
 100 INPUT "B =", B  
 110 INPUT "Точность ответа в %"; TC  
 120 X1 = X  
 130 X = B  
 140 GOSUB 350  
 150 YB = Y  
 160 X = A  
 170 GOSUB 350  
 180 YA = Y  
 190 Z = A + (B - A) \* ABS(YA) / (ABS(YA) + ABS(YB))  
 200 X = Z  
 210 GOSUB 350  
 220 IF Y = 0 GOTO 280  
 230 IF YA \* Y > 0 GOTO 260  
 240 B = X  
 250 GOTO 270  
 260 A = X  
 270 IF ABS((X1 - X) / X) - TC / 100 > 0 GOTO 120  
 280 X1 = X  
 290 PRINT "X =", X1  
 300 END  
 310 PRINT "Вставьте расчет Y(X), начиная со ";

320 PRINT "строки 310"

330 PRINT "Программа расчета должна закан-",  
"чиваться командой RETURN"

340 END

350 RETURN

### Контрольный пример

$$y = 7x^3 + 6x^2 - x + 1; \quad a = -2; \quad b = 1.$$

Точность 0.001 %      $x = -1.1038$

Идея метода Ньютона заключается в том, что разность между корнем  $k$ -м его приближением  $\Delta x_k$  определяется из разложения в ряд Тейлора.

$$0 = F(x_k) + \Delta x_k \cdot F'(x_k), \quad (3.7)$$

$$\Delta x_k = -F(x_k)/F'(x_k), \quad (3.8)$$

откуда

$$x_{k+1} = x_k + \Delta x_k = x_k - F(x_k)/F'(x_k). \quad (3.9)$$

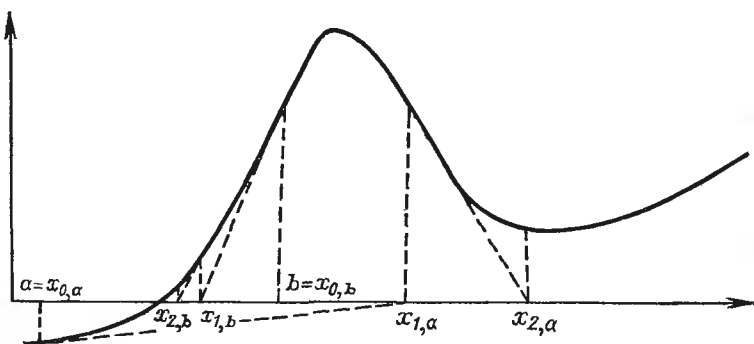
Геометрически это означает, что в качестве нового приближения корня берется точка пересечения оси абсцисс касательной из точки, соответствующей старому приближению.

У метода Ньютона есть три недостатка, которые, по мнению авторов, не мешают его использованию в ручном счете, но весьма существенны, если Вы используете ЭВМ.

Первый недостаток заключается в том, что сходимость к корню существенно зависит от выбора начальной точки внутри интервала  $[a, b]$ . Так, выбор в качестве начального приближения точки  $b$  на рисунке приводит к стремительному нахождению корня. Выбор точки  $a$  приводит к выходу за границы интервала, и, вообще говоря, может привести либо к медленному возвращению к искомому корню, либо выделению другого корня, либо к колебаниям вокруг какого-то локального экстремума функции. При ручном счете такой дефект мгновенно обнаруживается. Теоретически достаточно взять в качестве первого приближения точку интервала, где совпадают знаки второй производной и самой функции, а первая производная на отрезке по крайней мере от этой точки до корня не обращается в нуль, и сходимость метода будет хорошая.

Второй недостаток, уже упомянутый ранее, заключается в очень плохой сходимости метода в том случае, если нули функции и производной близки. В этом случае возникают колебания приближений вокруг истинного корня, причем модуль разности между корнем и приближением может и не уменьшаться.

Третий недостаток состоит в том, что даже совпадение с определенной точностью несколько последовательных приближений не гарантирует, что эта точность есть точность приближе-



Сходимость метода Ньютона

ния. Истинный корень может отстоять далеко от этих значений даже в том случае, когда они монотонно к нему приближаются. Точность метода Ньютона надлежит оценивать отдельно из условий:

$$|\tilde{x} - x_{k+1}| \leq \frac{\max\{|F''(x)|\}}{2 \min\{|F'(x)|\}} (x_{k+1} - x_k)^2. \quad (3.10)$$

Здесь  $\max\{...\}$  или  $\min\{...\}$  — максимальное или минимальное значение, принимаемое функцией на отрезке  $[a, b]$ ;  $\tilde{x}$  — точное значение корня.

Эти три недостатка заставляют авторов отказаться от предложения программы поиска корней по методу Ньютона\*.

Интересным способом решения уравнений является метод последовательных приближений, или метод итерации.

Идея метода заключается в замене уравнения

$$F(x) = 0 \quad (3.11)$$

на равносильное, в котором переменная отделяется в одну из частей уравнения:

$$x = f(x). \quad (3.12)$$

Приближенное значение  $x_0$  подставляют в правую часть и вычисляют новое приближение  $x_1$ :

$$x_1 = f(x_0). \quad (3.13)$$

Процесс является сходящимся, если  $|f'(x)| < 1$ , причем, если  $f'(x) > 0$ , то последовательность  $x_i$  монотонно приближается к корню с одной стороны; если  $f'(x) < 0$ , то  $x_i$ , монотонно приближаясь к корню, осциллируют вокруг него.

\* В дополнение к сказанному следует заметить, что один из авторов бывал свидетелем того, как абсолютно верные программы, использующие этот метод, прекрасно работавшие на многих примерах, вызывали полное недоумение у студентов, их составивших, «неожиданно» отказываясь работать на отдельных примерах.



Распространенное представление о том, что достаточно двум последовательным приближениям отличаться друг от друга меньше чем на  $\varepsilon$  для того, чтобы и точность приближения к корню была не хуже  $\varepsilon$ , в общем случае неверно. Такое утверждение справедливо, если на всем интервале  $|f'(x)| \leq 1/2$ . Кроме того, очевидно, что это справедливо и для случая осциллирования приближений вокруг корня, т. е. для  $f'(x) < 0$ . Учитывая достаточное условие для сходимости итерационного процесса, получаем, что утверждение справедливо для

$$-1 < f'(x) \leq 1/2. \quad (3.14)$$

В диапазоне  $1/2 < f'(x) < 1$  следует учитывать, что для того, чтобы точность приближения была бы не хуже  $\varepsilon$

$$|\bar{x} - x_n| \leq \varepsilon, \quad (3.15)$$

должно выполняться соотношение:

$$|x_n - x_{n-1}| \leq \frac{1 - \max\{|f'(x)|\}}{\max\{|f'(x)|\}} \varepsilon. \quad (3.16)$$

Следует заметить, что если сходимость итерационного процесса на интервале существует, то в качестве начального приближения можно взять любую точку интервала.

Программа МАТ9 выполняет поиск корня по методу итераций.

#### Программа МАТ9 (Фокал)

```

4.10 T "ПОИСК КОРНЯ НА ИНТЕРВАЛЕ (A,B)",I
4.11 T "      МЕТОДОМ ИТЕРАЦИЙ ",I,I
4.15 T "Группа строк 5 должна содержать расчет отделенного X",I)
4.16 A "Вы вставили расчет ? (YES/NO) ",YES
4.17 I (YES - ØYES) 4.18,4.2,4.18
4.18 T I,"Вставьте расчет отделенного X в группу строк 5":Q
4.20 T "Начальное приближение :",I
4.30 A "X(0) =",X
4.40 T "Следите за сходимостью процесса I",I
4.50 A "Введите число итераций",N
4.60 F K=1,N;D 5
4.70 T "X =",X

```

#### Программа МАТ9 (Бейсик)

```

10 PRINT "ПОИСК КОРНЯ НА ИНТЕРВАЛЕ (A,B)"
20 PRINT "      МЕТОДОМ ИТЕРАЦИЙ"
30 PRINT
40 PRINT "Начиная со строки 220, должен "
50 PRINT "находиться расчет отделенного X"
60 INPUT "Вы вставили расчет (Y/N)";A$
70 IF A$="N" GOTO 180 ELSE IF A$(Y)GOTO 60

```

```

80 PRINT "Начальное приближение :";
90 INPUT "X(0) = ";X
100 PRINT "Следите за сходимостью процесса"
110 INPUT "Число итераций ";N
120 FOR K=1 TO N
130 GOSUB 220
140 NEXT K
150 XI=X
160 PRINT " X = ";XI
170 END
180 PRINT "Вставьте расчет отделенного X, начиная со ";
190 PRINT "строки 220"
200 PRINT "Программа расчета должна закан-",
    "чиваться командой RETURN"
210 END
220 RETURN

```

### Контрольный пример

$$x = \cos(x) - 3.$$

Начальное приближение:  $x=1$

| Число итераций | Корень    | Число итераций | Корень    |
|----------------|-----------|----------------|-----------|
| 3              | —3.805198 | 50             | —3.794389 |
| 10             | —3.794057 | 100            | —3.794389 |

## 3.3. РЕШЕНИЕ СИСТЕМ УРАВНЕНИЙ

Решать системы линейных уравнений можно обычными точными методами, например известным алгоритмом Гаусса последовательного исключения неизвестных.

Суть метода заключается в том, что в системе линейных уравнений первая строка делится на коэффициент при первом неизвестном, а далее последовательно умножается на коэффициенты при первых неизвестных в других строках и вычитается из этих строк. Таким образом, исключается первое неизвестное. В результате остается уравнение плюс система из меньшего на один числа уравнений с соответствующим числом неизвестных. Последовательно применяя прямой ход этого метода, получают систему с треугольной матрицей. Далее находят значения неизвестных в порядке обратного хода.

Время, необходимое для поиска корней этим методом, зависит кубично от числа неизвестных.

Программа МАТ10 предназначена для решения системы линейных уравнений методом Гаусса.

### Программа МАТ10 (Фокал)

```

1.10 T "РЕШЕНИЕ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ",%2.0,I
1.20 T "          МЕТОДОМ ГАУССА",I,I
1.30 A "Введите число уравнений      ",NB

```

1.40 F I=1,NB;D 2  
 1.50 I (NB - 2) 2.6,1.6,1.6  
 1.60 F I=1,NB - 1;D 2.7;D 2.8;D 2.81  
 1.65 I (A(NB,NB) ) 1.7,3.5,1.7  
 1.70 F K=1,NB;S X(K) = SV(K)/A(K,K)  
 1.80 F K=2,NB;F I = NB + 2 - K,NB;  
     S X(NB + 1 - K) = X(NB + 1 - K) - A(NB + 1 - K,I) \* X(I)  
 1.90 F K=1,NB;T I," X",K," = ",%8.04,X(K),%2.0  
 1.91 Q  
 2.10 T !;F K=1,NB;T "коэффициент",I,"",K;A A(I,K)  
 2.15 T "свободный член ",I;A SV(I)  
 2.20 T I,"Проверьте",I;F K=1,NB;T "коэффициент",I,"",K,  
     %8.04,A(I,K),%2.0,!  
 2.25 T "свободный член ",I,%8.04,SV(I),%2.0,I  
 2.30 A "Правильно ? (YES/NO)",YES  
 2.40 I (YES - 0YES) 2.1,2.5,2.1  
 2.50 R  
 2.60 S X(I) = SV(I)/A(I,I);T " X I = ",%8.04,X(I);Q  
 2.70 D 3;S DE = A(I,I);S SV(I) = SV(I)/DE;F K=1,NB;  
     S A(I,K) = A(I,K)/DE  
 2.80 F P = I + 1,NB;S SV(P) = SV(P) - SV(I) \* A(P,I)  
 2.81 F P = I + 1,NB;S ST = A(P,I);F L = I,NB;  
     S A(P,L) = A(P,L) - ST \* A(I,L)  
 3.10 I (A(I,I) ) 3.11,3.2,3.11  
 3.11 R  
 3.20 S KL = 1  
 3.30 S KL = KL + 1;I (NB - KL) 3.5;I (A(KL,I) ) 3.4,3.3,3.4  
 3.40 F AU = 1,NB;S WR(AU) = A(I,AU);S A(I,AU) = A(KL,AU);  
     S A(KL,AU) = WR(AU)  
 3.41 S WR(NB + 1) = SV(I);S SV(I) = SV(KL);S SV(KL) = WR(NB + 1);R  
 3.50 T I,"Нет единственного решения ";Q

#### Программа MAT10 (Бейсик)

```

10 DIM A(20,20),SV(20,20)X(20),UR(21)
20 PRINT "РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ ЛИНЕЙНЫХ"
30 PRINT "      УРАВНЕНИЙ"
40 PRINT "      МЕТОДОМ ГАУССА"
50 PRINT
60 INPUT "Число уравнений ";NB
70 FOR I=1 TO NB
80 PRINT
90 FOR K=1 TO NB
100 PRINT "коэффициент";I,"",K;
110 INPUT A(I,K)
120 NEXT K
130 PRINT "свободный член ";I;
140 INPUT SV (I)
  
```

```

150 PRINT
160 PRINT "Проверьте:"
170 FOR K = 1 TO NB
180 PRINT "коэффициент"; I, ", "; K, ":", A(I, K)
190 NEXT K
200 PRINT "свободный член "; I, ":", SV(I)
210 PRINT
220 INPUT "Правильно (Y/N) "; AXX
230 IF AXX = "N" GOTO 80 ELSE IF AXX(1) GOTO 220
240 NEXT I
250 IF NB = 1 GOTO 580
260 FOR I = 1 TO NB - 1
270 GOSUB 620
280 D1 = A(I, I)
290 SV(I) = SV(I)/D1
300 FOR K = 1 TO NB
310 A(I, K) = A(I, K)/D1
320 NEXT K
330 FOR P = I + 1 TO NB
340 SV(P) = SV(P) - SV(I) * A(P, I)
350 NEXT P
360 FOR P = I + 1 TO NB
370 S1 = A(P, I)
380 FOR L = I TO NB
390 A(P, L) = A(P, L) - S1 * A(I, L)
400 NEXT L
410 NEXT P
420 NEXT I
430 IF A(NB, NB) = 0 GOTO 760
440 FOR K = 1 TO NB
450 X(K) = SV(K)/A(K, K)
460 NEXT K
470 FOR K = 2 TO NB
480 FOR I = NB + 2 - K TO NB
490 X(NB + 1 - K) = X(NB + 1 - K) - A(NB + 1 - K, I) * X(I)
500 NEXT I
510 NEXT K
520 PRINT
530 FOR K = 1 TO NB
540 X1 = X(K)
550 PRINT " X"; K, " = "; X1
560 NEXT K
570 END
580 X1 = SV(1)/A(1, 1)
590 PRINT
600 PRINT " X 1 = "; X1
610 END

```

```

620 IF A(I,I) \= 0 GOTO 750
630 KL = I
640 KL = KL + 1
650 IF NB < KL GOTO 760
660 IF A(KL,I) = 0 GOTO 640
670 FOR A1 = 1 TO NB
680 UR(A1) = A(I,A1)
690 A(I,A1) = A(KL,A1)
700 A(KL,A1) = UR(A1)
710 NEXT A1
720 UR(NB + 1) = SV(I)
730 SV(I) = SV(KL)
740 SV(KL) = UR(NB + 1)
750 RETURN
760 PRINT
770 PRINT "Нет единственного решения"
780 END

```

### Контрольный пример

Система 3-х уравнений:

$$\begin{aligned}
 x_1 + 2x_2 - x_3 &= 1; \\
 2x_1 + 2x_2 - 3x_3 &= 3; \\
 x_1 - x_2 + 2x_3 &= -2.
 \end{aligned}$$

Корни:  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = 0$ ,  $x_3 = -1$ .

Еще проще воспользоваться имеющейся уже программой обращения матриц.

Если система уравнений в матричном виде записывается как

$$AX = B, \quad (3.17)$$

где  $A$  — матрица коэффициентов;  $X$  — вектор-столбец неизвестных;  $B$  — вектор-столбец свободных членов,

то, домножая обе части уравнения на обратную матрицу  $A^{-1}$  слева, имеем

$$A^{-1}AX = A^{-1}B \quad (3.18)$$

или

$$IX = A^{-1}B, \quad (3.19)$$

где  $I$  — единичная матрица.

Отсюда видно, что достаточно получить обратную матрицу и умножить ее на вектор-столбец свободных членов, чтобы получить просто вектор-столбец неизвестных.

Программа МАТ11 решает систему линейных уравнений методом обращения матрицы.

# Программа МАТ11 (Фокал)

```

1.10 Т "РЕШЕНИЕ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ ", %2.0,!
1.20 Т " МЕТОДОМ ОБРАЩЕНИЯ МАТРИЦЫ",!,!
1.30 А "Введите число уравнений ",NB
1.40 F I=1, NB;D 2
1.50 I (NB - 2) 2.6,2.7,1.6
1.60 D 2.7;D 2.8;D 2.81;F J=2,NB-1;D 3
1.70 F I=1,NB;S X(I)=0;F K=1,NB;S X(I)=X(I)+B(I,K)*SV(K)
1.80 F K=1,NB;T I," X",K,"=", %8.04,X(K), %2.0
1.90 Q
2.10 Т I;F K=1,NB;Т "коэффициент",I,"",K;A A(I,K)
2.15 Т "свободный член ",I;A SV(I)
2.20 Т I,"Проверьте",I;F K=1,NB;Т "коэффициент",I,"",K,
    %8.04,A(I,K), %2.0,I
2.25 Т "свободный член ",I, %8.04,SV(I), %2.0,I
2.30 А "Правильно ? (YES/NO)",YES
2.40 I (YES - 0YES) 2.1,2.5,2.1
2.50 R
2.60 S X(1)=SV(1)/A(1,1);Т " X 1=", %8.04,X(1);Q
2.70 S DE=A(1,1)*A(2,2)-A(1,2)*A(2,1)
2.80 F I=1,2;F K=1,2;S B(I,K)=A(I,K)*(-1)^(I+K)/DE
2.81 S B=B(1,1);S B(1,1)=B(2,2);S B(2,2)=B
2.90 G 1.7
3.10 F I=1,J;S VS(I)=0;F K=1,J;S VS(I)=VS(I)+B(I,K)*
    A(K,J+1)
3.20 F I=1,J;S VL(I)=0;F K=1,J;S VL(I)=VL(I)+A(J+1,K)*B(K,I)
3.30 S DI=0;F I=1,J;S DI=DI+A(J+1,I)*VS(I)
3.40 F I=1,J;F K=1,J;S MA(I,K)=VS(I)*VL(K)
3.50 S KO=1/(A(J+1,J+1)-DI)
3.60 F I=1,J;F K=1,J;S B(I,K)=B(I,K)+MA(I,K)*KO
3.70 F I=1,J;S B(J+1,I)=-VL(I)*KO;S B(I,J+1)=-VS(I)*KO
3.80 S B(J+1,J+1)=KO

```

## Программа МАТ11 (Бейсик)

```

10 DIM A(20,20),SV(20),X(20),VS(20),VL(20),B(20,20)
20 PRINT "РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ ЛИНЕЙНЫХ"
30 PRINT " УРАВНЕНИЙ"
40 PRINT "МЕТОДОМ ОБРАЩЕНИЯ МАТРИЦЫ"
50 PRINT
60 INPUT "Число уравнений ":NB
70 FOR I=1 TO NB
80 PRINT
90 FOR K=1 TO NB
100 PRINT "коэффициент";I,"",K;
110 INPUT A(I,K)
120 NEXT K
130 PRINT "свободный член ";I;

```

```

140 INPUT SV(I)
150 PRINT
160 PRINT "Проверьте:"
170 FOR K=1 TO NB
180 PRINT "коэффициент";I,"";K:"";A(I,K)
190 NEXT K
200 PRINT "свободный член ";I:"";SV(I)
210 PRINT
220 INPUT "Правильно (Y/N) ";AOK
230 IF AOK="N" GOTO 80 ELSE IF AOK<>"Y" GOTO 220
240 NEXT I
250 IF NB=1 GOTO 430
260 IF NB=2 GOTO 470
270 GOSUB 490
280 FOR J=2 TO NB-1
290 GOSUB 550
300 NEXT J
310 FOR I=1 TO NB
320 X(I)=0
330 FOR K=1 TO NB
340 X(I)=X(I)+B(I,K)*SV(K)
350 NEXT K
360 NEXT I
370 PRINT
380 FOR K=1 TO NB
390 XI=X(K)
400 PRINT " X";K;"="";XI
410 NEXT K
420 END
430 XI=SV(1)/A(1,1)
440 PRINT
450 PRINT " X1 ="";XI
460 END
470 GOSUB 490
480 GOTO 310
490 D1=A(1,1)*A(2,2)-A(1,2)*A(2,1)
500 B(1,1)=A(2,2)/D1
510 B(2,2)=A(1,1)/D1
520 B(1,2)=-A(1,2)/D1
530 B(2,1)=-A(2,1)/D1
540 RETURN
550 FOR I=1 TO J
560 VS(I)=0
570 VL(I)=0
580 FOR K=1 TO J
590 VS(I)=VS(I)+B(I,K)*A(K,J+1)
600 VL(I)=VL(I)+B(K,I)*A(J+1,K)

```

```

610 NEXT K
620 NEXT I
630 D2=0
640 FOR I=1 TO J
650 D2=D2+A(J+1,I)*VS(I)
660 NEXT I
670 K0=1/(A(J+1,J+1)-D2)
680 FOR I=1 TO J
690 FOR K=1 TO J
700 B(I,K)=B(I,K)+VS(I)*VL(K)*K0
710 NEXT K
720 B(J+1,I)=-VL(I)*K0
730 B(I,J+1)=-VS(I)*K0
740 NEXT I
750 B(J+1,J+1)=K0
760 RETURN

```

Контрольный пример — см. пример в программе MAT10.

Для решения линейных уравнений с большим числом неизвестных или систем нелинейных уравнений удобно воспользоваться методом итерации. При этом систему уравнений необходимо представить в виде:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= f_1(x_1, \dots, x_n), \\
 x_2 &= f_2(x_1, \dots, x_n), \\
 &\vdots \\
 x_n &= f_n(x_1, \dots, x_n),
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

что позволяет переходить от нулевого приближения к последующим.

Как и в методе итераций для отдельных уравнений, здесь возникают вопросы о точности и сходимости метода.

Процесс итерации сходится, если для каждого уравнения сумма модулей частных производных на интервале поиска корней меньше единицы (достаточное условие). При этом точность  $k$ -го приближения определяется оценкой [20]:

$$\left| \bar{x} - x^{(k)} \right|_{\max} \leq \frac{\left[ \left\{ \left| \frac{\partial f_i(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_j} \right| \right\}_{\max} \right]^k}{1 - \left\{ \left| \frac{\partial f_i(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_j} \right| \right\}_{\max}} \left| x_m^{(1)} - x_m^{(0)} \right|_{\max}. \tag{3.21}$$

Программа MAT12 дает решение системы уравнений методом итерации.



# Программа МАТ12 (Фокал)

```

4.10 T "РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ",!
4.11 T "      МЕТОДОМ ИТЕРАЦИЙ ",!,!,%2.0
4.15 T "Группа строк 5 должна содержать расчет отделенных X(I)",!
4.16 A "Вы вставили расчет ? (YES/NO) ",YES
4.17 I (YES — 0YES) 4.18,4.19,4.18
4.18 T !,"Вставьте расчет отделенных X в группу строк 5";Q
4.19 A "Введите число неизвестных",CH
4.20 T "Начальное приближение :",!
4.30 F I=1,CH;T "X (" ,I," )";A X(I)
4.40 T "Следите за сходимостью процесса !",!
4.50 A "Введите число итераций",N
4.60 F K=1,N;D 5
4.70 F I=1,CH;T !,"X(" ,I," ) =" ,%8.04,X(I),%2.0

```

## Программа МАТ12 (Бейсик)

```

10 DIM X(20)
20 PRINT "РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ"
30 PRINT "      МЕТОДОМ ИТЕРАЦИЙ"
40 PRINT
50 PRINT "Расчет отделенных X(I) помести-"
60 PRINT "те, начиная со строки 350"
70 PRINT "Расчет закончите оператором"
80 PRINT "RETURN"
90 PRINT
100 INPUT "Вы вставили расчет (Y/N)";AX
110 IF AX="N" GOTO 290 ELSE IF AX"<"Y" GOTO 100
120 INPUT "Введите число неизвестных";C1
130 PRINT "Начальное приближение : "
140 FOR I=1 TO C1
150 PRINT " X (" ;I;" ) ";
160 INPUT X(I)
170 NEXT I
180 PRINT
190 PRINT "Следите за сходимостью процесса"
200 INPUT "Число итераций ";N
210 FOR K=1 TO N
220 GOSUB 350
230 NEXT K
240 FOR I=1 TO C1
250 XI=X(I)
260 PRINT " X (" ;I;" ) =" ;XI
270 NEXT I
280 END
290 PRINT
300 PRINT "Вставьте расчет X(I), начиная"

```

```

310 PRINT "со строкн 350"
320 PRINT "Расчет закончите оператором"
330 PRINT "RETURN"
340 END
350 RETURN

```

### Контрольный пример

Система 2-х уравнений:

$$x_1 = \sin(x_2)/2,$$

$$x_2 = 0.3x_1 + 1.$$

Начальное приближение:  $x_1 = -10$ ,  $x_2 = -10$

| Число итераций | 2      | 5      | 10     |
|----------------|--------|--------|--------|
| $x_1 =$        | 0.4414 | 0.4535 | 0.4535 |
| $x_2 =$        | 1.1324 | 1.1360 | 1.1360 |

## 3.4. ИНТЕРПОЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИЙ

Общая постановка задачи интерполирования сводится к следующему.

Пусть на некотором отрезке заданы значения некоторой функции  $f(x_0)$ ,  $f(x_1)$ , ...,  $f(x_n)$ . Необходимо найти интерполирующую функцию  $F(x)$ , принимающую в точках  $x_0$ , ...,  $x_n$  (узлах интерполирования) эти же значения. Заметим, что в общем случае таких функций может быть много. Обычно принято задачу сужать и искать интерполирующую функцию только среди определенного класса функций.

Если в качестве интерполирующей функции искать полином, то ограничение степени полинома сверху числом  $n$  приводит к единственности решения. Если полученную функцию используют для нахождения точек внутри интервала интерполяции  $[x_0, x_n]$ , то принято говорить об интерполировании. Если же эту функцию используют для нахождения точек вне этого интервала, то вместе с термином «интерполирование», понимаемом в широком смысле, употребляется и термин «экстраполирование».

Наиболее удобный вид интерполирования — интерполирование с постоянным шагом.

Для решения такой задачи существуют различные интерполяционные формулы, как-то: первая и вторая Ньютона, Гаусса, Стирлинга и Бесселя. Формулы Ньютона используют информацию о значениях функции, лежащих лишь по одну сторону от искомой точки, причем первая из них употребляется для интерполяции вперед от начального значения или экстраполяции назад, тогда как вторая — для интерполяции назад или экстраполяции вперед. Информация в две стороны учитывается при интерполировании по формулам Гаусса, Стирлинга и Бесселя.

Поскольку в реальном эксперименте далеко не всегда удается получать значения функции в точках с постоянным шагом, рассмотрим более интересный случай — интерполирование для произвольных узлов.

Решение задачи дается построением полинома Лагранжа.

$$L_n(x) = \sum_{i=0}^n f(x_i) \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^n \frac{x - x_j}{x_i - x_j}. \quad (3.22)$$

Действительно, видно, что для любого  $x = x_k$  коэффициент при  $f(x_i)$  обращается в единицу при  $i = k$  и в ноль при  $i \neq k$ , т. е.  $L_n(x_k) = f(x_k)$ .

Оценить точность приближения интерполяционной формулы Лагранжа можно, если известно максимальное значение  $(n+1)$ -й производной от исходной функции  $f^{(n+1)}(x)$  на промежутке интерполяции. Тогда можно утверждать:

$$|f(x) - L_n(x)| \leq \frac{\max |f^{(n+1)}(x)|}{(n+1)!} |(x - x_0) \dots (x - x_n)|. \quad (3.23)$$

Видно, что погрешность интерполирования зависит как от свойств самой функции [максимум  $(n+1)$ -й производной], так и от расположения узлов. Наиболее удачное расположение узлов будет минимизировать максимальное на промежутке интерполяции значение произведения:

$$|(x - x_0) \dots (x - x_n)|.$$

Эта задача решена П. Л. Чебышевым, который доказал, что лучшее расположение узлов на промежутке  $[a, b]$  дается формулой:

$$x_i = \frac{b+a}{2} - \frac{b-a}{2} \cos\left(\frac{2i+1}{2n+2} \pi\right), \quad i = 0, 1, \dots, n. \quad (3.24)$$

В этом случае

$$|(x - x_0) \dots (x - x_n)| \leq 2 \left(\frac{b-a}{4}\right)^{n+1}. \quad (3.25)$$

Таким образом, при планировании эксперимента следует, если это возможно, проводить измерения в этих рекомендуемых узлах\*.

Программа МАТ13 дает рекомендуемое расположение узлов интерполяции.

---

\* При практическом использовании полинома Лагранжа в задачах интерполяции, а также в задачах разд. 3.5 и 3.6 необходимо оценивать, ложатся ли экспериментальные данные на достаточно гладкую кривую. Если погрешности измерений велики, то построение полинома высокой степени по экспериментальным точкам может привести к значительным осцилляциям на интервале интерполяции. В таком случае лучший результат может быть достигнут применением метода наименьших квадратов.

### Программа МАТ13 (Фокал)

```

1.10 Т "ВЫЧИСЛЕНИЕ УЗЛОВ ИНТЕРПОЛЯЦИИ",I
1.20 Т "      ДЛЯ ПОЛИНОМА ЛАГРАНЖА",I
1.30 Т "      ПО ФОРМУЛЕ ЧЕБЫШЕВА",I,I
1.40 А "Введите нижнюю границу ",А
1.50 А "Введите верхнюю границу",В
1.60 А "Введите число узлов",СН
1.70 S СН=СН-1
1.80 F I=0,СН;S X(I)=(В+А)/2-(В-А)*FCOS((2*I+1)*
      1.5707963/(СН+1))/2
1.90 F I=0,СН;Т "X (" ,%2.0,I+1," ) =" ,%8.04,X(I),I

```

### Программа МАТ13 (Бейсик)

```

10 DIM X(1000)
20 PRINT "ВЫЧИСЛЕНИЕ УЗЛОВ ИНТЕРПОЛЯЦИИ"
30 PRINT "      ДЛЯ ПОЛИНОМА ЛАГРАНЖА"
40 PRINT "      ПО ФОРМУЛЕ ЧЕБЫШЕВА"
50 PRINT
60 INPUT "Нижняя граница ";А
70 INPUT "Верхняя граница";В
80 INPUT "Число узлов";С1
90 С1=С1-1
100 FOR I=0 TO С1
110 X(I)=(В+А)/2-(В-А)*COS((2*I+1)*PI/(С1+1))/2
120 X1=X(I)
130 PRINT " X (" ;I+1;" ) =" ;X1
140 NEXT I

```

### Контрольный пример

Нижняя граница: 1  
 Верхняя граница: 5  
 Число узлов: 10

|          |        |        |        |        |        |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| № узла   | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      |
| Значение | 1.0246 | 1.2180 | 1.5858 | 2.0920 | 2.6871 |
| № узла   | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     |
| Значение | 3.3129 | 3.9080 | 4.4142 | 4.7820 | 4.9754 |

Программа МАТ14 проводит интерполяцию и экстраполяцию по формуле Лагранжа.

### Программа МАТ14 (Фокал)

```

1.10 Т "ИНТЕРПОЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ",I,%2.0
1.20 Т "С ПОМОЩЬЮ ПОЛИНОМА ЛАГРАНЖА",I,I
1.30 А "Введите число узлов",СН

```

```

1.40 S CH=CH-1
1.50 F I=0,CH;T 1,"X (" ,I+1," );A X(I),"Y ",Y(I)
1.60 T 1,"Проверьте "
1.70 F I=0,CH;T 1,%2.0,"I =" ,I+1,%8.04," X =" ,X(I)," Y =" ,Y(I)
1.80 A 1,"Верно ? (YES/NO)",YES;I (YES-0YES) 1.5,1.9,1.5
1.90 A 1,"Значение X",ZX
1.92 D 1.95;F I=1,CH-1;D 1.98;D 1.99;S ZY=ZY+Y(I)*CV/CN
1.94 T 1,"X=" ,ZX," Y=" ,ZY;G 1.9
1.95 D 1.96;S ZY=Y(0)*CV/CN;D 1.97;S ZY=ZY+Y(CH)*CV/CN
1.96 S CV=1;S CN=1;F K=1,CH;S CV=CV*(ZX-X(K));
    S CN=CN*(X(0)-X(K))
1.97 S CV=1;S CN=1;F K=0,CH-1;S CV=CV*(ZX-X(K));
    S CN=CN*(X(CH)-X(K))
1.98 S CV=1;S CN=1;F K=0,I-1;S CV=CV*(ZX-X(K));
    S CN=CN*(X(I)-X(K))
1.99 F K=I+1,CH;S CV=CV*(ZX-X(K));S CN=CN*(X(I)-X(K))

```

### Программа МАТ14 (Бейсик)

```

10 DIM X(100),Y(100)
20 PRINT "ИНТЕРПОЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ"
30 PRINT "С ПОМОЩЬЮ ПОЛИНОМА ЛАГРАНЖА"
40 PRINT
50 INPUT "Число узлов";CH
60 CH=CH-1
70 FOR I=0 TO CH
80 PRINT "X (" ,I+1," );"
90 INPUT X(I)
100 PRINT "Y (" ,I+1," );"
110 INPUT Y(I)
120 PRINT
130 NEXT I
140 PRINT
150 PRINT "Проверьте :'"
160 PRINT
170 FOR I=0 TO CH
180 PRINT "I=" ,I+1," X=" ,X(I)," Y=" ,Y(I)
190 NEXT I
200 INPUT "Правильно ? (Y/N)";A$
210 IF A$="N" GOTO 70 ELSE IF A$(">") GOTO 200
220 PRINT
230 INPUT "Значение X ";ZX
240 CV=1
250 CN=1
260 P=0
270 FOR K=1 TO CH
280 GOSUB 560

```

```

290 NEXT K
300 ZY = Y(0) * CV / CN
310 CV = 1
320 CN = 1
330 P = CH
340 FOR K = 0 TO CH - 1
350 GOSUB 560
360 NEXT K
370 ZY = ZY + Y(CH) * CV / CN
380 FOR I = 1 TO CH - 1
390 CV = 1
400 CN = 1
410 P = I
420 FOR K = 0 TO I - 1
430 GOSUB 560
440 NEXT K
450 FOR K = I + 1 TO CH
460 GOSUB 560
470 NEXT K
480 ZY = ZY + Y(I) * CV / CN
490 NEXT I
500 PRINT
510 PRINT "X = "; ZX
520 YI = ZY
530 PRINT "Y = "; YI
540 PRINT
550 GOTO 230
560 CV = CV * (ZX - X(K))
570 CN = CN * (X(P) - X(K))
580 RETURN

```

### Контрольный пример

Число узлов: 5

|               |      |   |   |             |    |
|---------------|------|---|---|-------------|----|
| Номер узла    | 1    | 2 | 3 | 4           | 5  |
| Значение $x$  | 1    | 2 | 3 | 4           | 5  |
| Значение $y$  | 1    | 4 | 9 | 16          | 25 |
| Значение $x$  | 2.5  |   |   |             |    |
| Расчетное $y$ | 6.25 |   |   | -1000000    |    |
|               |      |   |   | 1.000E + 12 |    |

## 3.5. ЧИСЛЕННОЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ФУНКЦИЙ

Ограничимся случаем задания функции в равноотстоящих точках  $x_0, x_1, \dots, x_n$ , причем шаг

$$x_{i+1} - x_i = h, \quad i = 0, \dots, n-1. \quad (3.26)$$

В этом случае интерполяционный полином Лагранжа принимает вид:

$$L_n(x) = \sum_{i=0}^n \frac{(-1)^{n-i} f(x_i)}{i! (n-i)!} \frac{q(q-1) \dots (q-n)}{(q-i)} h^{n+1}, \quad (3.27)$$

где  $q = (x - x_0)/h$ .

$$y'(x) = L'(x) = \frac{1}{h} \sum_{i=0}^n \frac{(-1)^{n-1} y_i}{i! (n-i)!} \frac{d}{dq} \left( \frac{q(q-1) \dots (q-n)}{q-i} \right) h^{n+1}. \quad (3.28)$$

Погрешность величины  $L'(x)$  равна производной от погрешности интерполяции:

$$|y'(x) - L'(x)| \leq (-1)^{n-i} h^n \frac{i! (n-i)!}{(n+1)!} \max |f^{(n+1)}(x)|. \quad (3.29)$$

Если рассмотреть получающиеся формулы дифференцирования и конкретную погрешность для различного числа точек, то видно:

а) с ростом числа точек, по которым строится оценка, точность возрастает;

б) для постоянного числа точек точность минимальна на первой и последней точках интервала и возрастает к середине.

Наиболее удобно использовать формулы для нечетного числа точек, например пяти ( $n = 4$ ).

Тогда, обозначая центральную точку, в которой считается производная,  $x_0$ , соседние точки  $x_{-1}$  и  $x_1$ , а следующие  $x_{-2}$  и  $x_2$ , имеем:

$$f'(x_0) = \frac{2}{3\Delta x} (f(x_1) - f(x_{-1})) - \frac{1}{12\Delta x} (f(x_2) - f(x_{-2})) \quad (3.30)$$

Погрешность оценки:

$$\frac{h^4}{30} \max |f^{(5)}(x)|. \quad (3.31)$$

Программа МАТ15 выполняет численное дифференцирование для центральной точки по пяти известным точкам с равноотстоящим шагом.

Программа МАТ15 (Фокал)

```
1.10 T " ЧИСЛЕННОЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ",1,%8.04
1.20 T "ПО ПЯТИ РАВНООТСТОЯЩИМ ТОЧКАМ",1,1
1.30 A 1,"Введите начальную координату",X(0)
1.40 A "Введите шаг",DE
1.50 F K=0,4;S X(K)=X(0)+K*DE;T "X=",X(K);A " Y=",PE(K)
1.60 S PR=2*(PE(3)-PE(1))/3*DE-(PE(4)-PE(0))/12*DE
1.70 T !,"В точке",X(2)," производная равна ",PR,!;G 1.3
```

### Программа МАТ15 (Бейсик)

```

10 DIM X(4),Y(4)
20 PRINT " ЧИСЛЕННОЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ"
30 PRINT "ПО ПЯТИ РАВНООТСТОЯЩИМ ТОЧКАМ"
40 PRINT
50 INPUT "Начальная координата";X(0)
60 INPUT "Шаг" "D1
70 FOR K=0 TO 4
80 X(K)=X(0)+D1*K
90 PRINT "X=";X(K);
100 INPUT "Y=";Y(K)
110 NEXT K
120 PR1=2*(Y(3)-Y(1))/3/D1-(Y(4)-Y(0))/12/D1
130 PRINT
140 PRINT "В точке";X(2);"производная равна :",PR1
150 PRINT
160 GOTO 50

```

### Контрольный пример

Начальная координата: 1

Шаг: 1

|     |   |   |   |    |    |
|-----|---|---|---|----|----|
| x = | 1 | 2 | 3 | 4  | 5  |
| y = | 1 | 4 | 9 | 16 | 25 |

В точке 3 производная равна 6.0000

Программа МАТ16 выполняет интерполирование (экстраполирование) по известным точкам с переменным шагом и вычисляет производную в точке по пяти точкам, рассчитанным по интерполяционному полиному Лагранжа (имеется возможность вычисления производной в точке вне начального интервала точек).

### Программа МАТ16 (Фокал)

```

1.10 T " ЧИСЛЕННОЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ",1,%2.0
1.20 T " С ПОМОЩЬЮ ПОЛИНОМА ЛАГРАНЖА",1,1
1.30 A "Введите число узлов",CH
1.40 S CH=CH-1
1.50 F I=0,CH;T "X (",I+1," )";A X(I),"Y ",Y(I)
1.60 T !,"Проверьте "
1.70 F I=0,CH;T !,%2.0,"I=",I+1,%8.04," X =",X(I)," Y =",Y(I)
1.80 A !,"Верно ? (YES/NO)",YES;I (YES-0YES) 1.5,1.9,1.5
1.90 A !,"Значение X",ZZ," шаг",DE; G 1.93
1.92 D 1.95;F I=1,CH-1;D 1.98;D 1.99;S ZY=ZY+Y(I)*CV/CN
1.93 F L=0,4;S ZX=ZZ+(L-2)*DE;D 1.92;S PE(L)=ZY
1.94 S PR=2*(PE(3)-PE(1))/3*DE-(PE(4)-PE(0))/12*DE;
T "производная =",PR;G 1.9
1.95 D 1.96;S ZY=Y(0)*CV/CN;D 1.97;S ZY=ZY+Y(CH)*CV/CN

```



1.96 S CV = 1; S CN = 1; F K = 1, CH; S CV = CV \* (ZX - X(K));  
 S CN = CN \* (X(0) - X(K))  
 1.97 S CV = 1; S CN = 1; F K = 0, CH - 1; S CV = CV \* (ZX - X(K));  
 S CN = CN \* (X(CH) - X(K))  
 1.98 S CV = 1; S CN = 1; F K = 0, I - 1; S CV = CV \* (ZX - X(K));  
 S CN = CN \* (X(I) - X(K))  
 1.99 F K = I + 1, CH; S CV = CV \* (ZX - X(K)); S CN = CN \* (X(I) - X(K))

# Программа МАТ16 (Бейсик)

```

10 DIM X(100), Y(100), PE(4)
20 PRINT "ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ"
30 PRINT "С ПОМОЩЬЮ ПОЛИНОМА ЛАГРАНЖА"
40 PRINT
50 INPUT "Число узлов "; CH
60 CH = CH - 1
70 FOR I = 0 TO CH
80 PRINT "X ("; I + 1; ")";
90 INPUT X(I)
100 PRINT "Y ("; I + 1; ")";
110 INPUT Y(I)
120 PRINT
130 NEXT I
140 PRINT
150 PRINT "Проверьте.:"
160 PRINT
170 FOR I = 0 TO CH
180 PRINT "I = "; I + 1; " X = "; X(I); " Y = "; Y(I)
190 NEXT I
200 INPUT " Правильно ? (Y/N)"; A
210 IF A = "N" GOTO 70 ELSE IF A <> "Y" GOTO 200
220 PRINT
230 INPUT "Значение X "; ZZ
240 INPUT "Шаг "; D1
250 FOR L = 0 TO 4
260 ZX = ZZ + (L - 2) * D1
270 CV = 1
280 CN = 1
290 P = 0
300 FOR K = 1 TO CH
310 GOSUB 600
320 NEXT K
330 ZY = Y(0) * CV / CN
340 CV = 1
350 CN = 1
360 P = CH
370 FOR K = 0 TO CH - 1
380 GOSUB 600
  
```

```

390 NEXT K
400 ZY = ZY + Y(CH)*CV/CN
410 FOR I = 1 TO CH - 1
420 CV = 1
430 CN = 1
440 P = I
450 FOR K = 0 TO I - 1
460 GOSUB 600
470 NEXT K
480 FOR K = I + 1 TO CH
490 GOSUB 600
500 NEXT K
510 ZY = ZY + Y(I)*CV/CN
520 NEXT I
530 PE(L) = ZY
540 NEXT L
550 PR! = 2*(PE(3) - PE(1))/3/D1 - (PE(4) - PE(0))/12/D1
560 PRINT
570 PRINT " производная = "; PR!
580 PRINT
590 GOTO 230
600 CV = CV*(ZX - X(K))
610 CN = CN*(X(P) - X(K))
620 RETURN

```

### Контрольный пример

Число узлов: 3

|              |   |    |    |
|--------------|---|----|----|
| Номер узла   | 1 | 2  | 3  |
| Значение $x$ | 1 | 5  | 4  |
| Значение $y$ | 1 | 25 | 16 |

Для значения  $x = 2.5$ , шага 0.1 производная равна 5.0000

Для значения  $x = 500$ ,

шага 1 производная равна 1000.0000

### 3.6. ЧИСЛЕННОЕ ИНТЕГРИРОВАНИЕ

Интегрирование на ЭВМ можно проводить различными методами. Идея большинства из них связана с теми же интерполяционными полиномами Лагранжа, хотя в неявном виде. Это означает, что хотя фактического построения интерполяционного полинома не происходит, но квадратурная формула (формула интегрирования) происхождением своим обязана именно виду полинома.

Так, для  $n = 1$ , т. е. двухточечного интегрирования, за основу берется полином первой степени и интеграл определяется как

$$\int_{x_0}^{x_1} f(x) dx = \frac{f(x_0) + f(x_1)}{2} \Delta x. \quad (3.32)$$

Это очевидное выражение есть простейший случай квадратурной формулы Ньютона — Котеса, так называемая *формула трапеций*.

Для трехточечного интегрирования ( $n = 2$ ) квадратурная формула Ньютона — Котеса называется *формулой Симпсона*, в которой учитывается интерполяция полиномом второй степени, т. е. замена исходной функции параболой:

$$\int_{x_0}^{x_1} f(x) dx = \frac{\Delta x}{3} (f(x_0) + 4f(x_1) + f(x_2)). \quad (3.33)$$

Можно получить квадратурные формулы Ньютона — Котеса и более высоких порядков, однако, на практике принято разбивать интервал интегрирования на отдельные мелкие кусочки, каждый из которых интегрируется по квадратурной формуле Ньютона — Котеса низкого порядка.

Так, для вычисления интеграла по трапециям получаем результат:

$$\int_{x_0}^{x_n} f(x) dx = \Delta x \left( \frac{f(x_0) + f(x_n)}{2} + \sum_{i=1}^{n-1} f(x_i) \right). \quad (3.34)$$

Этот результат соответствует замене фактической кривой ломаной линией, проведенной через узлы.

Если число точек нечетно ( $n$  — четно), то можно воспользоваться заменой функции отдельными параболой, проведенными через три последовательные точки  $x_0, x_1, x_2$ , затем  $x_2, x_3, x_4$  и т. д. К каждому промежутку можно применить формулу Симпсона. Такая общая формула Симпсона для  $n = 2m$  имеет вид:

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^{x_{2m}} f(x) dx = \frac{\Delta x}{3} [ & f(x_0) + f(x_{2m}) + 4(f(x_1) + f(x_3) + \dots + f(x_{2m-1})) + \\ & + 2(f(x_2) + f(x_4) + \dots + f(x_{2m-2}))]. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Точность этой формулы значительно выше, чем предыдущей.

Программа МАТ17 производит вычисление интеграла для функции, задаваемой таблично методом трапеций при произвольном шаге.

#### Программа МАТ17 (Фокал)

- 1.10 Т "ИНТЕГРИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ", 1, %2.0
- 1.20 Т " ЗАДАННОЙ ТАБЛИЧНО", 1
- 1.30 Т " ПО МЕТОДУ ТРАПЕЦИЙ", 1, 1
- 1.40 А "Введите число точек", СН

```

1.50 T I, "Вводите точки от нижнего предела к верхнему
      (шаг произвольный)", I
1.60 F I = 1, CH; T I, "Точка", I, I; A "X =", X(I), Y =", Y(I)
1.70 T I, "Проверьте ", I; F I = 1, CH; T %2.0, I, I, " X =",
      %8.04, X(I), " Y =", Y(I)
1.80 A I, "Верно ? (YES/NO)", YES
1.90 I (YES - 0YES) 1.5, 2.1, 1.5
2.10 S SUM = 0
2.20 F I = 1, CH - 1; S SUM = SUM + (Y(I) + Y(I + 1)) *
      (X(I + 1) - X(I)) / 2
2.30 T "Интеграл =", SUM

```

### Программа МАТ17 (Бейсик)

```

10 DIM X(200), Y(200)
20 PRINT "ИНТЕГРИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ,"
30 PRINT "    ЗАДАННОЙ ТАБЛИЧНО,"
40 PRINT "    ПО МЕТОДУ ТРАПЕЦИИ"
50 PRINT
60 INPUT "Введите число точек"; CH
70 PRINT "Вводите точки от нижнего предела ";
80 PRINT "к верхнему (шаг произвольный)"
90 FOR I = 1 TO CH
100 PRINT "Точка"; I;
110 INPUT " X =", X(I)
120 INPUT "      Y =", Y(I)
130 NEXT I
140 PRINT
150 PRINT "Проверьте "
160 FOR I = 1 TO CH
170 PRINT I; " X =", X(I); " Y =", Y(I)
180 NEXT I
190 PRINT
200 INPUT "Верно (Y/N)"; A$
210 IF A$ = "N" GOTO 70 ELSE IF A$ <> "Y" GOTO 200
220 SU = 0
230 FOR I = 1 TO CH - 1
240 SU = SU + (Y(I) + Y(I + 1)) * (X(I + 1) - X(I)) / 2
250 NEXT I
260 SUI = SU
270 PRINT "Интеграл =", SUI

```

### Контрольный пример

Число точек: 5

|              |   |   |   |    |    |
|--------------|---|---|---|----|----|
| Номер точки  | 1 | 2 | 3 | 4  | 5  |
| Значение $x$ | 1 | 2 | 3 | 4  | 5  |
| Значение $y$ | 1 | 4 | 9 | 16 | 25 |

Интеграл равен 42.0000

$$\left( \text{Точное значение} \int_1^5 x^2 dx = 41.33... \right)$$

Программа MAT18 производит вычисление интеграла для функции, задаваемой таблично методом Симпсона для постоянного шага.

#### Программа MAT18 (Фокал)

```
1.10 T "ИНТЕГРИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ",1,%2.0
1.20 T " ЗАДАННОЙ ТАБЛИЧНО",1
1.30 T " ПО МЕТОДУ СИМПСОНА",1,1
1.40 A "Введите число точек (нечетное, не менее пяти)",CH
1.41 I (FCTR(CH/2) - CH/2) 1.42,1.4
1.42 I (CH - 4) 1.4,1.4,1.5
1.50 A "Введите начальную точку",X(1),"Шаг",DE
1.60 F J = 1,CH;T 1,"Точка",I,1," X =",%8.04,X(1) + DE*(I - 1),
    I;A "Y =",Y(I)
1.65 T 1,"Проверьте ",1
1.70 F I = 1,CH;T %2.0,1,1," X =",%8.04,X(1) + DE*(I - 1),
    " Y =",Y(I)
1.80 A 1,"Верно ? (YES/NO)",YES
1.90 I (YES - 0YES) 1.5,2.1,1.5
2.10 S SUM = Y(1) + 4*Y(2) + Y(CH)
2.20 F I = 1,(CH - 3)/2;S SUM = SUM + 4*Y(2*I + 2) + 2*Y(2*I + 1)
2.30 S SUM = SUM*DE/3;T "Интеграл =",SUM
```

#### Программа MAT18 (Бейсик)

```
10 DIM Y(201)
20 PRINT "ИНТЕГРИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ,"
30 PRINT " ЗАДАННОЙ ТАБЛИЧНО,"
40 PRINT " ПО МЕТОДУ СИМПСОНА"
50 PRINT
60 PRINT "Введите число точек (нечетное,"
70 INPUT " не менее пяти) ";CH
80 IF INT(CH/2) - CH/2 + 0.1 > 0 GOTO 50
90 IF CH < 5 GOTO 50
100 INPUT "Начальная точка";X
110 INPUT "Шаг ";D1
120 FOR I = 1 TO CH
130 PRINT "Точка";I;" X =",X + D1*(I - 1);
140 INPUT " Y =",Y(I)
150 NEXT I
160 PRINT
170 PRINT "Проверьте "
```

```

180 FOR I=1 TO CH
190 PRINT "Точка";I;" X =";X + D1*(I - 1);" Y =";Y(I)
200 NEXT I
210 PRINT
220 INPUT "Верно (Y/N)"; A
230 IF A="N" GOTO 100 ELSE IF A<>"Y" GOTO 220
240 SU=Y(1) + 4*Y(2) + Y(CH)
250 FOR I=1 TO (CH - 3)/2
260 SU=SU + 4*Y(2*I + 2) + 2*Y(2*I + 1)
270 NEXT I
280 SU1=SU*D1/3
290 PRINT "Интеграл =";SU1

```

### Контрольный пример

Число точек: 5

|              |   |   |   |    |    |
|--------------|---|---|---|----|----|
| Номер точки  | 1 | 2 | 3 | 4  | 5  |
| Значение $x$ | 1 | 2 | 3 | 4  | 5  |
| Значение $y$ | 1 | 4 | 9 | 16 | 25 |

Интеграл равен 41.3333

Если функция задается аналитически, то можно указать требуемую точность и численно интегрировать по методу трапеций, увеличивая число  $n$ , до тех пор, пока два последовательных подсчета не дадут разность, меньшую требуемой точности.

Программа MAT19 интегрирует функцию, задаваемую аналитически.

### Программа MAT19 (Фокал)

```

1.10 T "ИНТЕГРИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ",1,%8.04
1.20 T " ЗАДАННОЙ АНАЛИТИЧЕСКИ",1,1
1.30 T "В группу строк 2 следует поместить вычисление Y(X)",1
1.31 A "Группа строк 2 содержит вычисление Y(X) ? (YES/NO)",YES
1.32 I (YES - 0YES) 1.33,1.4,1.33
1.33 D 1.3;Q
1.40 A "Нижний предел интегрирования", NI,"Верхний предел",VE
1.50 A Точность в %",TO
1.60 S CH=10;S S1=1
1.70 S DE=(VE - NI)/(CH - 1);F I=1,CH;S X=NI + DE*(I - 1);
D 2;S Y(I)=Y
1.80 S SUM=(Y(1) + Y(CH))/2;F I=2,CH - 1;S SUM=SUM + Y(I)
1.90 S SUM=SUM*DE;
I (FABS((SUM - S1)/SUM) - TO/100) 1.99,1.99,1.95
1.95 S S1=SUM;S CH=2*CH;G 1.7
1.99 T "Интеграл =",SUM

```

```

10 DIM Y(1000)
20 PRINT "ИНТЕГРИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ,"
30 PRINT " ЗАДАННОЙ АНАЛИТИЧЕСКИ"
40 PRINT
50 PRINT "Поместите вычисление Y(X), на-"
60 PRINT "чиная со строки 400"
70 PRINT "Закончите вычисления оператором"
80 PRINT "RETURN"
90 PRINT
100 INPUT "Расчет Y(X) вставлен (Y/N)";A%
110 IF A%="N" GOTO 350 ELSE IF A%<>"Y" GOTO 100
120 INPUT "Нижний предел ";NI
130 INPUT "Верхний предел ";VE
140 INPUT "Точность в % ";TO
150 CH=10
160 S1=1
170 D1=(VE-NI)/(CH-1)
180 FOR I=1 TO CH
190 X=NI+D1*(I-1)
200 GOSUB 400
210 Y(I)=Y
220 NEXT I
230 SU=(Y(1)+Y(CH))/2
240 FOR I=2 TO CH-1
250 SU=SU+Y(I)
260 NEXT I
270 SU=SU*D1
280 IF ABS((SU-S1)/SU)-TO/100>0 GOTO 320
290 SUI=SU
300 PRINT "Интеграл =";SUI
310 END
320 S1=SU
330 CH=2*CH
340 GOTO 170
350 PRINT "Вставьте расчет, начиная со "
360 PRINT "строки 400."
370 PRINT "Закончите вычисления оператором"
380 PRINT "RETURN"
390 END
400 RETURN

```

### Контрольные примеры

Функция  $y=x^2$

Нижняя граница: 1

Верхняя граница: 50

1. Точность 1 %, интеграл равен 41720.700  
(результат получен по 20 точкам)
2. Точность 0.001 %, интеграл равен 41666.400  
(результат получен по 640 точкам)

$$\left( \text{Точное значение} \int_1^{50} x^2 dx = 41666.33... \right)$$

Если функция задана таблично с непостоянным шагом, то следует построить интерполяционный полином Лагранжа и взять формулу Ньютона — Котеса соответствующего порядка. Результат будет точным в смысле интегрирования полинома, и вся погрешность будет обусловлена погрешностью интерполяции. Однако формулы Ньютона — Котеса высоких порядков использовать затруднительно, поэтому следует для полинома высокой степени считать не по формулам Ньютона — Котеса, а воспользоваться общей формулой трапеции или формулой Симпсона, разбив весь интервал интегрирования на некоторое число точек, значения в которых и рассчитывать из построенного полинома Лагранжа.

Программа МАТ20 интегрирует по формуле Симпсона, интерполируя с помощью полинома Лагранжа, функцию, заданную таблично с произвольным шагом (возможно интегрирование вне начального интервала задаваемых точек).

#### Программа МАТ20 (Фокал)

- 1.10 Т " ИНТЕГРИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ", 1, % 2.0
- 1.20 Т "ЗАДАННОЙ ТАБЛИЧНО С ПЕРЕМЕННЫМ ШАГОМ," 1
- 1.25 Т " С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИНОМОВ ЛАГРАНЖА", 1, 1
- 1.30 А "Введите число узлов", CH
- 1.40 S CH = CH - 1
- 1.50 F I = 0, CH; T 1, "X (" I + 1, " )"; A X(I), "Y ", Y(I)
- 1.60 Т 1, "Проверьте "
- 1.70 F I = 0, CH; T 1, % 2.0, "I = ", I + 1, % 8.04, " X = ", X(I), " Y = ", Y(I)
- 1.80 А 1, "Верно ? (YES/NO)", YES; I (YES - 0YES) 1.5, 1.9, 1.5
- 1.90 А 1, "Нижний предел интегрирования", NI, "Верхний предел", VE; G 2.1
- 1.92 D 1.95; F I = 1, CH - 1; D 1.98; D 1.99; S ZY = ZY + Y(I) \* CV / CN
- 1.95 D 1.96; S ZY = Y(0) \* CV / CN; D 1.97; S ZY = ZY + Y(CH) \* CV / CN
- 1.96 S CV = 1; S CN = 1; F K = 1, CH; S CV = CV \* (ZX - X(K));  
S CN = CN \* (X(0) - X(K))
- 1.97 S CV = 1; S CN = 1; F K = 0, CH - 1; S CV = CV \* (ZX - X(K));  
S CN = CN \* (X(CH) - X(K))
- 1.98 S CV = 1; S CN = 1; F K = 0, I - 1; S CV = CV \* (ZX - X(K));  
S CN = CN \* (X(I) - X(K))
- 1.99 F K = I + 1, CH; S CV = CV \* (ZX - X(K)); S CN = CN \* (X(I) - X(K))
- 2.10 А "Число точек для интегрирования (нечетное, не менее пяти)", TI
- 2.11 I (FITR(TI/2) - TI/2) 2.12, 2.1



```

2.12 I (TI - 4) 2.1, 2.1
2.20 S DE = (VE - NI) / (TI - 1)
2.30 F J = 1, TI; S ZX = NI + (J - 1) * DE; D 1.92; S YG(I) = ZY
2.40 S SUM = YG(I) + 4 * YG(2) + YG(TI)
2.50 F I = 1, (TI - 3) / 2; S SUM = SUM + 4 * YG(2 * I + 2) + 2 * YG(I * 2 + 1)
2.60 S SUM = SUM * DE / 3; T "Интеграл = ", SUM; G 1.9

```

### Программа MAT20 (Бейсик)

```

10 DIM X(100), Y(100), YG(101)
20 PRINT " ИНТЕГРИРОВАНИЕ ФУНКЦИИ"
30 PRINT "С ПОМОЩЬЮ ПОЛИНОМА ЛАГРАНЖА"
40 PRINT
50 INPUT "Число узлов "; CH
60 CH = CH - 1
70 FOR I = 0 TO CH
80 PRINT "X (" ; I + 1 ; ")";
90 INPUT X(I)
100 PRINT "Y (" ; I + 1 ; ")";
110 INPUT Y(I)
120 PRINT
130 NEXT I
140 PRINT
150 PRINT "Проверьте : "
160 PRINT
170 FOR I = 0 TO CH
180 PRINT "I = " ; I + 1 ; " X = " ; X(I) ; " Y = " ; Y(I)
190 NEXT I
200 INPUT " Правильно ? (Y/N) "; A
210 IF A = "N" GOTO 70 ELSE IF A <> "Y" GOTO 200
220 PRINT
230 INPUT "Нижний предел интегрирования": NI
240 INPUT "Верхний предел "; VE
250 PRINT "Число точек для интегрирования"
260 INPUT "(нечетное, не менее пяти)"; TI
270 IF INT(TI / 2) - TI / 2 + 0.1 > 0 GOTO 250
280 IF TI < 5 GOTO 250
290 D1 = (VE - NI) / (TI - 1)
300 FOR J = 1 TO TI
310 ZX = NI + (J - 1) * D1
320 CV = 1
330 CN = 1
340 P = 0
350 FOR K = 1 TO CH
360 GOSUB 680
370 NEXT K
380 ZY = Y(0) * CV / CN

```

```

390 CV = 1
400 CN = 1
410 P = CH
420 FOR K = 0 TO CH - 1
430 GOSUB 680
440 NEXT K
450 ZY = ZY + Y(CH) * CV / CN
460 FOR I = 1 TO CH - 1
470 CV = 1
480 CN = 1
490 P = I
500 FOR K = 0 TO I - 1
510 GOSUB 680
520 NEXT K
530 FOR K = I + 1 TO CH
540 GOSUB 680
550 NEXT K
560 ZY = ZY + Y(I) * CV / CN
570 NEXT I
580 YG(J) = ZY
590 NEXT J
600 SU = YG(1) + 4 * YG(2) + YG(TI)
610 FOR I = 1 TO (TI - 3) / 2
620 SU = SU + 4 * YG(2 * I + 2) + 2 * YG(I * 2 + 1)
630 NEXT I
640 SU! = SU * D1 / 3
650 PRINT
660 PRINT "Интеграл = "; SU!
670 GOTO 220
680 CV = CV * (ZX - X(K))
690 CN = CN * (X(P) - X(K))
700 RETURN

```

### Контрольный пример

Число узлов: 5

|              |   |    |    |    |    |
|--------------|---|----|----|----|----|
| Значение $x$ | 1 | 4  | 8  | -6 | 7  |
| Значение $y$ | 1 | 16 | 64 | 36 | 49 |

Нижний предел: 1, верхний предел: 50, число точек интегрирования: 5  
Интеграл равен 41666.33

Из рассмотрения контрольных примеров к двум последним программам можно увидеть чрезвычайную эффективность метода Симпсона. Видно, что точность интегрирования при введенных таблично пяти точках в диапазоне  $-6 \div 8$ , когда сам интеграл считался по формуле Симпсона для пяти точек, рассчитанных по полиному Лагранжа в пределах  $1 \div 50$ , т. е. вне начального интервала задаваемых точек (программа MAT20),

существенно перекрыла точность расчета интеграла от функции, задаваемой аналитически, по методу трапеций на 640 точках (программа МАТ19). Естественно, существенный выигрыш произошел не только по точности, но и по времени счета.

### 3.7. РЕШЕНИЕ СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ПЕРВОЙ СТЕПЕНИ

Пусть обыкновенное дифференциальное уравнение первой степени представлено в виде

$$y'(x) = f(x, y(x)) \quad (3.36)$$

и имеет начальное условие в точке  $x = a$

$$y(a) = A. \quad (3.37)$$

Тогда можно вычислить производную в точке  $a$ :

$$y'(a) = f(a, A). \quad (3.38)$$

Задавая шаг  $h$ , можно в первом приближении получить значение функции в точке  $x = a + h$ :

$$y(a + h) = y(a) + y'(a)h. \quad (3.39)$$

Далее можно повторять эту процедуру для последующих точек:

$$x_i = a + ih.$$

Описанный метод называют *методом Эйлера*.

Если для построения  $y(x_{i+1})$  используют информацию только в пределах последнего шага от  $x_i$  до  $x_{i+1}$ , то подобный метод называют *одношаговым*. Можно указать ряд одношаговых методов, использующих гораздо больше информации, нежели описанный метод Эйлера. Наиболее распространенным является метод Рунге — Кутта четвертого порядка. Переход от  $x_k$ ,  $y(x_k)$  к  $x_{k+1}$ ,  $y(x_{k+1})$  осуществляется с помощью ряда вычислений:

$$\begin{aligned} z_1 &= hf(x_k, y(x_k)), \\ z_2 &= hf\left(x_k + \frac{h}{2}, y(x_k) + \frac{z_1}{2}\right), \\ z_3 &= hf\left(x_k + \frac{h}{2}, y(x_k) + \frac{z_2}{2}\right), \\ z_4 &= hf(x_k + h, y(x_k) + z_3), \\ y(x_{k+1}) &= y(x_k) + \frac{1}{6}(z_1 + z_4 + 2(z_2 + z_3)). \end{aligned} \quad (3.40)$$

Программа МАТ21 дает решение обыкновенного дифференциального уравнения первой степени методом Рунге — Кутта.

# Программа МАТ21 (Фокал)

```

1.10 Т " РЕШЕНИЕ ОБЫКНОВЕННОГО",!,%8.08
1.20 Т "ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ",!
1.30 Т " МЕТОДОМ РУНГЕ — КУТТА",!,!
1.40 Т "В группу строк 3 должно быть помещено
вычисление  $Y1 = Y'(X, Y)$ ",!
1.50 А "Группа строк 3 содержит вычисление  $Y'(X, Y)$  ? (YES/NO)",YES
1.60 I (YES — 0YES) 1.7,1.8,1.7
1.70 D 1.4;Q
1.80 А "Начальное X",X,"Начальное Y",Y,"Шаг",H
1.90 S Z=Y;D 3;S Z1=H*Y1;S X=X+H/2;S Y=Z+Z1/2
2.10 D 3;S Z2=H*Y1;S Y=Z+Z2/2
2.20 D 3;S Z3=H*Y1;S X=X+H/2;S Y=Z+Z3
2.30 D 3;S Z4=H*Y1
2.40 S Y=Z+(Z1+Z4+2*(Z2+Z3))/6
2.50 T !,"X =",X," Y =",Y;G 1.9

```

# Программа МАТ21 (Бейсик)

```

10 PRINT " РЕШЕНИЕ ОБЫКНОВЕННОГО"
20 PRINT "ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ"
30 PRINT " МЕТОДОМ РУНГЕ — КУТТА"
40 PRINT
50 PRINT "Начиная со строки 400, следует "
60 PRINT "поместить расчет  $Y1 = Y'(X, Y)$ ,"
70 PRINT "закончив его оператором"
80 PRINT "RETURN"
90 PRINT
100 PRINT "Содержится ли расчет  $Y1 = Y'(X, Y)$ ,";
110 INPUT "начиная со строки 400 (Y/N)";A%
120 IF A%="N" GOTO 350 ELSE IF A%<>"Y" GOTO 80
130 INPUT "Начальное X";X
140 INPUT "Начальное Y";Y
150 INPUT "Шаг";H
160 Z=Y
170 GOSUB 400
180 Z1=H*Y1
190 X=X+H/2
200 Y=Z+Z1/2
210 GOSUB 400
220 Z2=H*Y1
230 Y=Z+Z2/2
240 GOSUB 400
250 Z3=H*Y1
260 X=X+H/2
270 Y=Z+Z3
280 GOSUB 400

```

```

290 Z4 = H * Y1
300 Y = Z + (Z1 + Z4 + 2 * (Z2 + Z3)) / 6
310 X1 = X
320 Y1 = Y
330 PRINT "X = "; X1; "Y = "; Y1
340 GOTO 160
350 PRINT "Поместите расчет Y1 = Y'(X, Y),"
360 PRINT "начиная со строки 400"
370 PRINT "Расчет закончите оператором"
380 PRINT "RETURN"
390 END
400 RETURN

```

### Контрольный пример

Уравнение  $y' = -2y + 3x$

Начальное значение  $x = 0$ ,  $y = 5$ ; шаг 0.1

$$y(0.1) = 4.1077$$

$$y(0.2) = 3.4044$$

$$y(0.3) = 2.8556$$

⋮

$$y(0.9) = 1.5505$$

$$y(1.0) = 1.5282$$

$$y(1.1) = 1.5371$$

⋮

$$y(3.0) = 3.7643$$

Аналогично решается и задача для системы дифференциальных уравнений:

$$y'_i(x) = f_i(x, y_1(x), \dots, y_n(x)), \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.41)$$

Переход от  $x_k$  к  $x_{k+1}$  описывается системой:

$$z_{1,i} = hf_i(x_k, y_1(x_k), \dots, y_n(x_k)),$$

$$z_{2,i} = hf_i\left(x_k + \frac{h}{2}, y_1(x_k) + \frac{z_{1,1}}{2}, \dots, y_n(x_k) + \frac{z_{1,n}}{2}\right),$$

$$z_{3,i} = hf_i\left(x_k + \frac{h}{2}, y_1(x_k) + \frac{z_{2,1}}{2}, \dots, y_n(x_k) + \frac{z_{2,n}}{2}\right), \quad (3.42)$$

$$z_{4,i} = hf_i(x_k + h, y_1(x_k) + z_{3,1}, \dots, y_n(x_k) + z_{3,n}),$$

$$y_i(x_{k+1}) = y_i(x_k) + \frac{1}{6}(z_{1,i} + z_{4,i} + 2(z_{2,i} + z_{3,i})), \quad i = 1, \dots, n.$$

Программа MAT22 дает решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений первой степени методом Рунге — Кутты.

# Программа МАТ22 (Фокал)

```

1.10 Т "РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ ОБЫКНОВЕННЫХ",!,%2.0
1.20 Т " ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ",!
1.30 Т " МЕТОДОМ РУНГЕ — КУТТА",!,!
1.40 Т "В группу строк 3 должно быть помещено вычисление
Y1 = Y'(X, Y)",!
1.50 А "Группа строк 3 содержит вычисление Y'(X, Y) ? (YES/NO)",YES
1.60 I (YES — 0YES) 1.7,1.75,1.7
1.70 D 1.4;Q
1.75 А "Число уравнений",N
1.80 А "Начальное X",X,"Шаг",H
1.85 F I = 1,N;T !,"Начальное Y (" ,I," )";A Y(I)
1.86 F I = 1,N;S Z(I) = Y(I)
1.87 D 3
1.90 S X = X + H/2;F I = 1,N;S Z1(I) = H * Y1(I),S Y(I) = Z(I) + Z1(I)/2
2.01 D 3
2.10 F I = 1,N;S Z2(I) = H * Y1(I);S Y(I) = Z(I) + Z2(I)/2
2.15 D 3
2.20 S X = X + H/2;F I = 1,N;S Z3(I) = H * Y1(I);S Y(I) = Z(I) + Z3(I)
2.25 D 3
2.30 F I = 1,N;S Z4(I) = H * Y1(I)
2.40 F I = 1,N;S Y(I) = Z(I) + (Z1(I) + Z4(I) + 2 * (Z2(I) + Z3(I)) )/6
2.50 T !,%8.04,"X =",X;F I = 1,N;T %2.0," Y (" ,I," ) =",
%8.08,Y(I)
2.60 G 1.86

```

# Программа МАТ22 (Бейсик)

```

10 DIM Y(100),Z(100),Z1(100),Z2(100),Z3(100),Z4(100),Y1(100)
20 PRINT "РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ ОБЫКНОВЕННЫХ"
30 PRINT "ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ"
40 PRINT " МЕТОДОМ РУНГЕ — КУТТА"
50 PRINT
60 PRINT "Начиная со строки 600, следует "
70 PRINT "поместить расчет Y1 = Y' (X, Y),"
80 PRINT "закончив его оператором"
90 PRINT "RETURN"
100 PRINT
110 PRINT "Содержится ли расчет Y1 = Y'(X, Y),";
120 INPUT "начиная со строки 600 (Y/N)";A%
130 IF A% = "N" GOTO 550 ELSE IF A% < ">Y" GOTO 90
140 INPUT "Число уравнений";N
150 INPUT "Начальное X";X
160 FOR I = 1 TO N
170 PRINT "Начальное Y (" ;I;")";
180 INPUT Y(I)
190 NEXT I
200 INPUT "Шаг";H

```

```

210 FOR I=1 TO N
220 Z(I)=Y(I)
230 NEXT I
240 GOSUB 600
250 X=X+H/2
260 FOR I=1 TO N
270 Z1(I)=H*Y1(I)
280 Y(I)=Z(I)+Z1(I)/2
290 NEXT I
300 GOSUB 600
310 FOR I=1 TO N
320 Z2(I)=H*Y1(I)
330 Y(I)=Z(I)+Z2(I)/2
340 NEXT I
350 GOSUB 600
360 X=X+H/2
370 FOR I=1 TO N
380 Z3(I)=H*Y1(I)
390 Y(I)=Z(I)+Z3(I)
400 NEXT I
410 GOSUB 600
420 FOR I=1 TO N
430 Z4(I)=H*Y1(I)
440 Y(I)=Z(I)+(Z1(I)+Z4(I)+2*(Z2(I)+Z3(I)))/6
450 NEXT I
460 X=X+H
470 PRINT
480 PRINT "X=";X
490 FOR I=1 TO N
500 YI=Y(I)
510 PRINT "  Y(;"I;" ) =";YI
520 NEXT I
530 GOTO 210
540 PRINT
550 PRINT "Поместите расчет Y1=Y'(X,Y),"
560 PRINT "начиная со строки 600"
570 PRINT "Расчет закончите оператором"
580 PRINT "RETURN"
590 END
600 RETURN

```

### Контрольный пример

Система 2-х уравнений:

$$y_1' = -\frac{y_1}{y_2}$$

$$y_2' = (y_2 - y_1)/x + 0.5$$

Начальные значения:  $x = 0.1$ ,  $y_1 = 1$ ,  $y_2 = 1$ , шаг: 0.1

|           |                 |                 |
|-----------|-----------------|-----------------|
| $x = 0.2$ | $y_1 = 0.8955$  | $y_2 = 1.1077$  |
| ⋮         | ⋮               | ⋮               |
| $x = 0.5$ | $y_1 = 0.4636$  | $y_2 = 1.5524$  |
| ⋮         | ⋮               | ⋮               |
| $x = 2.0$ | $y_1 = -8.6179$ | $y_2 = 12.1174$ |

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jenson V. C., Jeffreys G. V. *Mathematical Methods in Chemical Engineering*. London; New York: Academic Press, 1963.
2. Гуггенгейм Э., Пру Дж. Физико-химические расчеты: Пер. с англ. Е. П. Лебедева, О. М. Полторака, Ю. В. Филиппова. М.: ИЛ, 1958. 488 с.
3. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1971. 823 с.
4. Джонсон К. Численные методы в химии: Пер. с англ. В. П. Дмитриева, С. В. Кривенко, И. Г. Сыщиковой/Под ред. А. М. Евсеева. М.: Мир, 1983. 504 с.
5. Брановицкая С. В., Медведев Р. Б., Филалов Ю. Я. Вычислительная математика в химии и химической технологии. Киев: Вища шк., 1986. 216 с.
6. Эберт К., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии: Пер. с нем. А. Е. Гехмана/Под ред. Н. С. Зефирова. М.: Мир, 1988. 416 с.
7. Стиридинов В. П., Лопаткин А. А. Математическая обработка физико-химических данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 222 с.
8. Цветков А. Н., Епанечников В. А. Прикладные программы для микро-ЭВМ «Электроника БЗ-34», «Электроника МК-56», «Электроника МК-54». М.: Финансы и статистика, 1984. 175 с.
9. Дьяконов В. П. Справочник по расчетам на микрокалькуляторах. М.: Наука, 1985. 224 с.
10. Шелест А. Е. Микрокалькуляторы в физике М.: Наука, 1988. 272 с.
11. Химия и жизнь. 1984. №№ 9—12 (серия статей А. Ф. Бочкова «Микро-ЭВМ для химиков»).
12. Шаньгин В. Ф., Пьянзин А. Я. Диалоговый язык «Бейсик». М.: Высшая школа, 1987. 112 с.
13. Абрамов В. А., Стрижков А. В., Федоров А. Р. Диалоговый язык «Фокал». М.: Высшая школа, 1987. 78 с.
14. Осетинский Л. Г., Осетинский М. Г., Писаревский А. Н. ФОКАЛ для микро- и миникомпьютеров. Л.: Машиностроение, 1988. 303 с.
15. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. М.: Наука, 1969. 576 с.
16. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Высшая школа, 1977. 479 с.
17. Худсон Д. Статистика для физиков: Пер. с англ. В. Ф. Гришина/Под ред. Е. М. Лейкина. М.: Мир, 1967. 242 с.
18. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок: Пер. с англ. Л. Г. Деденко. М.: Мир, 1985. 272 с.
19. Львовский Е. Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М.: Высшая школа. 1988. 239 с.
20. Демидович Б. П., Марон И. А. Основы вычислительной математики. М.: Физматгиз, 1963. 660 с.
21. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. М.: Наука, 1986. 544 с.



22. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л., Химия, 1984, 168 с.
23. *Большев Л. Н., Смирнов Н. В.* Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 416 с.
24. *Линник Ю. В.* Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. М.: Физматгиз, 1958. 334 с.
25. *Маринович А. Н., Иоффе Б. В.*//ДАН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1181—1185.
26. Краткий справочник химика. М.; Л.: Химия, 1978. 623 с.
27. *Wichterle I., Linek J.* Antoine vapor pressure constants of pure compounds. Praha: Academia, 1971. P. 101.
28. *Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О.* О равновесии между жидкостью и паром: Пер. с англ. И. Я. Городецкого, Л. Ш. Городецкого/Под ред. А. Г. Морачевского. М.: ИЛ, 1962. 438 с.
29. *Иоффе Б. В.* Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. 400 с.
30. *Зенкевич И. Г., Иоффе Б. В.* Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.
31. *Иоффе Б. В., Зенкевич И. Г., Кузнецов М. А., Берштейн И. Я.* Новые физические и физико-химические методы исследования органических соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. 240 с.
32. *Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И.* ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983. 270 с.
33. *Прауэниц Дж., Эккерт К. А., Орай Р. В., О'Коннелл Дж. П.* Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей: Пер. с англ. В. Н. Ветохина/Под ред. В. М. Платонова. М.: Химия, 1971. 216 с.
34. *Haase R.*//Z. physik. Chem. 1950. B. 195. S. 362—375.
35. *Malesinski W.* Azeotropy and other theoretical problems of vapourliquid equilibrium. Warszawa, 1965. P. 222.
36. *Кудрявцева Л. С., Сусарев М. П.*//Журн. физ. хим. 1964. Т. 38. № 2. С. 345—350.
37. *Сторонкин А. В., Василькова И. В.*//Там же. 1971. Т. 45. № 5. с. 1230—1233.
38. *Темкин М. И., Шварцман Л. А.*//Успехи химии. 1948. Т. 17. № 2. С. 259—263.
39. *Владимиров Л. П.* Термодинамические расчеты металлургических реакций. М.: Металлургия, 1970. 528 с.
40. *Фок Н. В., Мельников М. Я.* Сборник задач по химической кинетике. М.: Высшая школа. 1982. 126 с.
41. *Flynn J. H.*//J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 1332.
42. *Binder H.-J., Buhrow J., Just G. et al.* Mathematik der Chemiker. Leipzig: VEB, 1981. 205 S.
43. *Marinichev A. N., Ioffe B. V.*//J. Chromatogr. 1988. V. 454. P. 327—334.
44. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии: Пер. с болг. М.: Мир, 1987. 264 с.
45. *Вигдергауз М. С.* Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. 248 с.
46. *Вигдергауз М. С., Семенченко Л. В., Езрец В. Л., Богословский Ю. Н.* Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978. 244 с.
47. *Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г.* Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1988. 336 с.
48. *Зенкевич И. Г., Маевский Г. А.*//Ж. аналит. химии. 1987, Т. 42. № 9. С. 1669—1677.
49. *Зенкевич И. Г., Цибульская И. А.*//Там же. 1989. Т. 44. № 1. С. 90—96.
50. *Головина Р. В., Уралец В. П.*//ДАН СССР. 1968. Т. 182. № 3. Т. 589—592.
51. *Зенкевич И. Г.*//Ж. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 7. С. 1297—1307.
52. *Zenkevich I. G., Ioffe B. V.*//J. Chromatogr. 1988. V. 439. P. 185—194.
53. *Коган Л. А.* Количественная газовая хроматография. М.: Химия, 1975. 182 с.

54. Вигдергауз М. С., Краузе Н. М.//Ж. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 11. С. 2064—2074.
55. Руководство по газовой хроматографии. Т. I: Пер. с нем./Под ред. Э. Лейбница, Х. Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. 480 с.
56. Исаакс Н. Практикум по физической органической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 290 с.
57. Hunting R. D., Robinson J. W.//Chem. Eng. (USA). 1984. V. 91. P. 91—96.
58. Шестак Я. Теория термического анализа-физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ. И. В. Архангельского, Ю. Г. Метлина, Т. И. Щербак. М.: Мир, 1987. 456 с.

|                    |   |
|--------------------|---|
| Введение . . . . . | 3 |
|--------------------|---|

## ЧАСТЬ I

|                                                                       |   |
|-----------------------------------------------------------------------|---|
| <i>Обработка данных физико-химических методов исследования на ПМК</i> | 6 |
|-----------------------------------------------------------------------|---|

|                                                                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Простейшие статистические расчеты . . . . .                                                                                                                                                     | 9  |
| 1.1. Расчет средних значений и стандартных отклонений . . . . .                                                                                                                                    | 9  |
| 1.2. Объединение двух выборок данных . . . . .                                                                                                                                                     | 10 |
| 1.3. Расчет параметров линейной регрессии $y = ax + b$ . . . . .                                                                                                                                   | 11 |
| 1.4. Расчет параметров линейной регрессии $y = ax$ . . . . .                                                                                                                                       | 12 |
| 1.5. Вычисление погрешности функций по нормально распределенным случайным значениям аргумента . . . . .                                                                                            | 15 |
| 2. Расчеты свойств индивидуальных веществ, молекулярных характеристик, определение элементарного состава и установление брутто-формул. Обработка масс-спектрометрической и спектральной информации | 17 |
| 2.1. Расчет молярного объема и летучести газа на основе уравнения состояния Ван-дер-Ваальса . . . . .                                                                                              | 17 |
| 2.2. Расчет коэффициентов уравнения Антуана . . . . .                                                                                                                                              | 19 |
| 2.3. Расчет элементарного состава по брутто-формуле . . . . .                                                                                                                                      | 21 |
| 2.4. Определение простейшей брутто-формулы соединения по элементному составу . . . . .                                                                                                             | 22 |
| 2.5. Определение брутто-формулы соединения по молекулярной массе и элементному составу . . . . .                                                                                                   | 23 |
| 2.6. Молекулярная рефракция и рефракционная дисперсия . . . . .                                                                                                                                    | 25 |
| 2.7. Представление массовых чисел в системе счисления с основанием $k$ . . . . .                                                                                                                   | 26 |
| 2.8. Расчет гомологических инкрементов аддитивных величин . . . . .                                                                                                                                | 26 |
| 2.9. Определение брутто-формул органических соединений по точной массе . . . . .                                                                                                                   | 29 |
| 2.10. Определение брутто-формул углеводов и кислородсодержащих соединений по интенсивностям изотопных пиков $[M + 1]$ . . . . .                                                                    | 31 |
| 2.11. Определение содержания изотопной метки по интенсивностям сигналов в масс-спектрах органических соединений . . . . .                                                                          | 33 |
| 3. Равновесие жидкость—пар в бинарных смесях . . . . .                                                                                                                                             | 35 |
| 3.1. Расчет коэффициентов активности компонентов по полным данным о фазовом равновесии . . . . .                                                                                                   | 35 |
| 3.2. Вычисление параметров уравнения Вильсона . . . . .                                                                                                                                            | 36 |
| 3.3. Расчет состава и давления пара бинарного азеотропа при изотермических условиях с использованием уравнения Вильсона . . . . .                                                                  | 39 |
| 3.4. Расчет равновесия жидкость—пар по свойствам азеотропной смеси с использованием уравнения Ван-Лаара . . . . .                                                                                  | 40 |
| 4. Фазовые и химические равновесия в многокомпонентных системах . . . . .                                                                                                                          | 42 |
| 4.1. Расчет коэффициентов активности компонентов по уравнению Вильсона . . . . .                                                                                                                   | 42 |
| 4.2. Расчет состава тройного азеотропа по методу Хяазе . . . . .                                                                                                                                   | 43 |
| 4.3. Расчет состава и температуры кипения тройного азеотропа по методу Малесинского . . . . .                                                                                                      | 44 |
| 4.4. Расчет состава и температуры кристаллизации тройной эвтектики, сосуществующей с одно- или двухкомпонентными твердыми фазами . . . . .                                                         | 46 |

|                                                                                                                                                                                          |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.5. Метод Темкина — Шварцмана для расчета значений константы равновесия реакции в газовой фазе по табличным термодинамическим данным                                                    | 48         |
| 4.6. Определение рН растворов слабых кислот                                                                                                                                              | 50         |
| 4.7. Определение рН буферных растворов                                                                                                                                                   | 51         |
| 4.8. Пересчет концентраций растворов                                                                                                                                                     | 53         |
| 4.9. Пересчет концентраций $\text{ppm} \leftrightarrow \text{мг/м}^3$ , $\text{ppb} \leftrightarrow \text{мкг/м}^3$                                                                      | 54         |
| <b>5. Определение кинетических параметров</b>                                                                                                                                            | <b>55</b>  |
| 5.1. Расчет константы скорости химической реакции методом длинных интервалов                                                                                                             | 55         |
| 5.2. Расчет константы скорости химической реакции методом коротких интервалов                                                                                                            | 57         |
| 5.3. Метод Гуттенгейма для расчета констант скоростей реакций первого порядка по результатам косвенных измерений концентраций                                                            | 58         |
| 5.4. Метод Флинна для нахождения порядка химической реакции                                                                                                                              | 59         |
| 5.5. Применение уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха для описания зависимости адсорбции газа на твердой поверхности от давления                                                               | 61         |
| 5.6. Расчет значения $k_1 t$ в зависимости от отношения констант $k_2/k_1$ и степени превращения $[C]/[A]_0$ для последовательной реакции<br>$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ | 62         |
| 5.7. Расчет констант скоростей $k_1$ и $k_2$ последовательной реакции<br>$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ по данным о степени превращения через одинаковые интервалы времени  | 63         |
| 5.8. Расчет кривых непрерывной газовой экстракции летучего продукта жидкофазной реакции первого порядка                                                                                  | 68         |
| <b>6. Расчеты хроматографических параметров</b>                                                                                                                                          | <b>70</b>  |
| 6.1. Оценка оптимальной скорости газа-носителя по соотношению Ван-Деемтера                                                                                                               | 70         |
| 6.2. Расчет коэффициента приведения характеристик колонки к безградиентному режиму (фактор Мартина)                                                                                      | 72         |
| 6.3. Расчет объемов удерживания                                                                                                                                                          | 73         |
| 6.4. Расчет времени удерживания несорбируемого газа (изотермические условия)                                                                                                             | 75         |
| 6.5. Время удерживания несорбируемого газа в режиме линейного программирования температуры                                                                                               | 78         |
| 6.6. Расчет времен удерживания в режиме линейного программирования температуры                                                                                                           | 79         |
| 6.7. Логарифмические индексы удерживания (индексы Ковача)                                                                                                                                | 81         |
| 6.8. Линейные индексы удерживания                                                                                                                                                        | 85         |
| 6.9. Линейно-логарифмические (обобщенные) индексы удерживания                                                                                                                            | 90         |
| 6.10. Основные методы количественного газохроматографического анализа                                                                                                                    | 93         |
| 6.11. Количественный анализ смесей неизвестных веществ                                                                                                                                   | 103        |
| 6.12. Определение относительных констант скоростей химических реакций по газохроматографическим данным                                                                                   | 110        |
| <b>7. Программы для ПМК высокого уровня (Т1-59)</b>                                                                                                                                      | <b>113</b> |
| 7.1. Вычисления с использованием уравнения Антуана                                                                                                                                       | 113        |
| 7.2. Корреляция изотермических данных о составах сосуществующих жидкой и идеальной газовой фаз бинарной системы и расчет интеграла Редлиха — Кистера                                     | 115        |
| 7.3. Кинетический анализ последовательных реакций типа $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$                                                                                       | 118        |

|                                                                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.4. Расчет равновесного состава бинарного раствора при заданных значениях температуры кипения и давления пара по уравнениям Маргю-леса и Реиона (NRTL) . . . . . | 120 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## ЧАСТЬ II

### *Обработка экспериментальных данных на микро-ЭВМ* 125

|                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Персональный компьютер БК0010 . . . . .                                                           | 125 |
| 1.1. Общая характеристика . . . . .                                                                  | 125 |
| 1.2. Язык Фокал БК0010 . . . . .                                                                     | 126 |
| 1.3. Особенности языка Бейсик в БК0010 . . . . .                                                     | 145 |
| 1.4. Составление библиотеки программ на языке Фокал . . . . .                                        | 146 |
| 1.5. Организация вывода информации . . . . .                                                         | 155 |
| 2. Методы статистической обработки экспериментальных данных . . . . .                                | 161 |
| 2.1. Некоторые необходимые понятия . . . . .                                                         | 161 |
| 2.2. Нормальное распределение . . . . .                                                              | 171 |
| 2.3. Проверка гипотезы о совпадении теоретического значения величины со средним измеренным . . . . . | 173 |
| 2.4. Критерий Шовене — определение грубых промахов . . . . .                                         | 178 |
| 2.5. Определение взвешенного среднего . . . . .                                                      | 181 |
| 2.6. Корреляция двух величин . . . . .                                                               | 182 |
| 2.7. Проверка гипотезы об эффективности изменений условий эксперимента . . . . .                     | 193 |
| 3. Вычислительные методы и программы . . . . .                                                       | 197 |
| 3.1. Операции с матрицами . . . . .                                                                  | 197 |
| 3.2. Решение уравнений . . . . .                                                                     | 211 |
| 3.3. Решение систем уравнений . . . . .                                                              | 218 |
| 3.4. Интерполирование функций . . . . .                                                              | 226 |
| 3.5. Численное дифференцирование функций . . . . .                                                   | 230 |
| 3.6. Численное интегрирование . . . . .                                                              | 234 |
| 3.7. Решение систем дифференциальных уравнений первой степени . . . . .                              | 243 |
| Библиографический список . . . . .                                                                   | 248 |