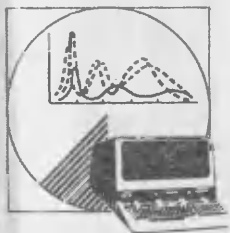


В. П. Васильев

В. А. Бородин Е. В. Козловский

# **ПРИМЕНЕНИЕ ЭВМ В ХИМИКО- АНАЛИТИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ**



Рекомендовано Комитетом по высшей школе  
Министерства науки, высшей школы и  
технической политики Российской Федерации  
в качестве учебного пособия  
для студентов  
химико-технологических специальностей  
высших учебных заведений



Москва

«Высшая школа» 1993

ББК 24.4  
В 19  
УДК 543

*Издание выпущено по Федеральной целевой программе,  
книгоиздания России*

Рецензенты: кафедра химической метрологии Химического государственного университета (доц. А. А. Бугаевский) и проф. Н. И. Гороховская (Казанский химико-технологический институт)

**Васильев В. П. и др.**

**В 19** Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах: Учеб. пособие для химико-технол. спец. вузов/В. П. Васильев, В. А. Бородин, Е. В. Козловский. — М.: Высш. шк., 1993. — 112 с.: ил.

ISBN 5-06-001745-1

В пособии рассмотрен широкий круг задач теории аналитической химии и статистической обработки результатов измерения с применением программируемых микрокалькуляторов и больших ЭВМ единой серии.

Содержатся сведения, необходимые для составления программ и их выполнения, а также тексты программ для расчета кривых титрования, растворимости осадков, оптимальных условий фотометрического определения и т. д.

В 1707000000 (4309000000) — 030  
001 (01) — 93 73 — 93

ББК 24.4  
543

*Учебное издание*

**Васильев Владимир Павлович, Бородин Виктор Александрович,  
Козловский Евгений Викторович**

## **ПРИМЕНЕНИЕ ЭВМ В ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ**

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова*. Редактор *В. Н. Бараненкова*.  
Художник *В. В. Гарбузов*. Художественный редактор *Т. А. Колежкова*.  
Технический редактор *И. В. Резникова*.  
Корректор *М. И. Козлова*.

ИБ № 8791

Изд. № ХЕ-35. Слово в набор 20.11.91. Подп. в печать 07.07.92.  
Формат 60 × 88 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. офс. № 2. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Объем 6,86 усл. печ. л. 7,11 усл. кр.-отт. 7,26 уч.-изд. л.  
Тираж 3000 экз. Зак. 632

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Издание подготовлено с использованием компьютеров издательства.

Отпечатано в Московской типографии № 8 Министерства печати и информации РФ.  
101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.

ISBN 5-06-001745-1

© В. П. Васильев, В. А. Бородин,  
Е. В. Козловский, 1993

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие по применению ЭВМ в химико-аналитических расчетах является дополнением к книге В. П. Васильева «Аналитическая химия» (М., Высшая школа, 1989). Выпуск пособия вызван острой потребностью в подобного рода литературе в связи с возрастающим практическим использованием ЭВМ в учебном процессе и научно-исследовательской работе.

В учебном пособии по необходимости в краткой форме изложены математические основы программирования применительно к расчету химических равновесий и решению аналитических задач, а также статистической обработке результатов анализа с использованием ЭВМ и программируемых микрокалькуляторов типа «Электроника».

На этой основе рассмотрены принципы машинного расчета равновесий и решения других задач, достаточно подробно описано составление конкретных программ и приведены собственно программы с указанием условий их применения. Усвоив изложенный материал, студент может самостоятельно составлять программы для расчета различных ситуаций, возникающих в условиях практического решения аналитических задач, поиска оптимальных условий проведения реакции или выполнения измерений.

Авторы глубоко благодарны рецензентам — сотрудникам кафедр химической метрологии Харьковского госуниверситета, руководимой доц. А. А. Бугаевским, и проф. В. И. Гороховской за ценные замечания.

Все критические замечания будут с благодарностью приняты.

*Авторы*

# Глава 1. ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ

## 1.1. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС И ОСНОВНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРЕ

### 1.1.1. Закон действующих масс

По закону действующих масс химическое равновесие в растворе характеризуется константой равновесия. Для реакции



термодинамическая константа равновесия имеет вид

$$K^\circ = \frac{a_{B_3}^{\nu_3} a_{B_4}^{\nu_4}}{a_{B_1}^{\nu_1} a_{B_2}^{\nu_2}}, \quad (1.2)$$

где  $a$  — активности веществ  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  и  $B_4$ ;  $\nu$  — стехиометрические коэффициенты.

Термодинамическая константа равновесия  $K^\circ$  зависит только от температуры и давления. Активность вещества связана с концентрацией соотношением:

$$a = c \gamma, \quad (1.3)$$

где  $c$  — концентрация;  $\gamma$  — коэффициент активности.

В аналитической химии пользуются преимущественно молярными концентрациями и молярными коэффициентами активности. При подстановке (1.3) в (1.2) получаем:

$$K^\circ = \frac{[B_3]^{\nu_3} [B_4]^{\nu_4}}{[B_1]^{\nu_1} [B_2]^{\nu_2}} \cdot \frac{\gamma_{B_3}^{\nu_3} \gamma_{B_4}^{\nu_4}}{\gamma_{B_1}^{\nu_1} \gamma_{B_2}^{\nu_2}} = K_c \Pi_\gamma. \quad (1.4)$$

Квадратными скобками обозначены равновесные молярные концентрации веществ.

Величину  $\frac{[B_3]^{v_3} [B_4]^{v_4}}{[B_1]^{v_1} [B_2]^{v_2}}$  в уравнении (1.4) называют *концентрационной константой равновесия* и обозначают  $K_c$ .

При постоянстве произведения коэффициентов активности  $\Pi$ , концентрационная константа равновесия  $K_c$  остается постоянной, что позволяет проводить расчеты равновесных концентраций в исследуемой системе.

Коэффициенты активности, а следовательно, и их произведение  $\Pi$ , зависят от ионной силы раствора и остаются постоянными при постоянной ионной силе. По определению ионная сила  $I$  равна полусумме произведений концентраций всех ионов в растворе ( $c$ ) на квадрат их заряда ( $z$ ):

$$I = 0,5 \sum_{i=1}^M c_i z_i^2. \quad (1.5)$$

Числовое значение концентрационной константы равновесия  $K_c$  зависит не только от ионной силы раствора, но и от природы электролитов, ее создающих, однако при небольшой ионной силе этот эффект существенного значения не имеет. При не слишком высоких значениях ионной силы ( $I \leq 0,8$ ) концентрационные константы равновесия при 298,15 К можно рассчитать по *уравнению Дэвиса*:

$$\lg K_c = \lg K^\circ + 0,505 \Delta(v z^2) \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 I \right), \quad (1.6)$$

где  $\Delta(v z^2) = v_{B_3} z_{B_3}^2 + v_{B_4} z_{B_4}^2 - v_{B_1} z_{B_1}^2 - v_{B_2} z_{B_2}^2$  — алгебраическая сумма квадратов зарядов частиц, участвующих в реакции (1.1).

Для реакций образования комплексных соединений  $M + n L = M L_n$  в области высоких значений ионной силы  $I > 0,8$  можно использовать уравнение:

$$\lg \beta_c = \lg \beta^\circ + \Delta(v z^2) \cdot 0,5107 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,6 \sqrt{I}} - 0,05 I \right) + \delta I, \quad (1.7)$$

где  $\beta$  — суммарная константа устойчивости комплекса  $M L_n$ ;  $\delta = 0,05$  для  $ML$ ,  $0,10$  для  $ML_2$ ,  $0,40$  для  $ML_n$  ( $n > 2$ ).

В дальнейшем при расчете концентраций используются концентрационные константы равновесия.

Равновесный состав сложного многокомпонентного раствора

может быть описан набором основных реакций, значения констант равновесия которых приведены в справочниках. Это следующие реакции.

*Ионизация воды:*



Константа равновесия этой реакции равна:

$$K_{\text{иониз}} \text{H}_2\text{O} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

На практике для водных растворов используют величину  $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$ , называемую *ионным произведением воды*.

Эта величина  $K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{иониз}} \text{H}_2\text{O} [\text{H}_2\text{O}]^2$  также является константой, так как концентрация  $[\text{H}_2\text{O}]$  в водном растворе практически постоянна. Часто ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  для упрощения записывают в виде иона водорода  $\text{H}^+$ . В дальнейшем будет использована эта упрощенная форма записи.

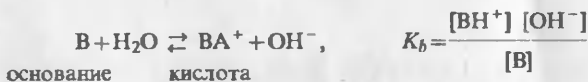
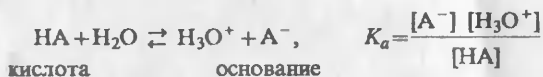
*Равновесие между осадком малорастворимого соединения и ионами в насыщенном растворе:*



Константу равновесия этой реакции называют *произведением растворимости*  $\text{ПР}_{\text{M}_n\text{A}_m} = [\text{M}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}]^m$ .

*Ионизация (диссоциация) слабых кислот и оснований в растворе.* Согласно протолитической теории Брёнстеда кислота — вещество, способное отдавать протон; основание — вещество, которое может принимать протон. Теряя протон, кислота превращается в сопряженное с этой кислотой основание.

В водном растворе слабой кислоты или основания происходит *частичная ионизация (диссоциация)*:

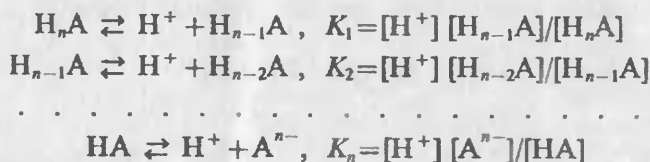


где  $K_a$  — константа кислотной ионизации (диссоциации);  $K_b$  — константа основной ионизации (диссоциации).

Для сопряженной кислотно-основной пары, например,  $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$   $K_a$  и  $K_b$  связаны соотношением:  $K_a K_b = K_{\text{H}_2\text{O}}$ . В спра-

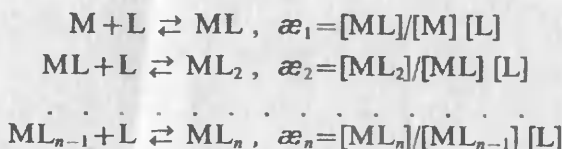
вочниках приводятся константы ионизации (диссоциации) либо кислоты, либо сопряженного основания.

Многоосновные кислоты и основания диссоциируют *ступенчато*:



Заряды многоатомных частиц для простоты записи опущены.  $K_1, K_2, \dots, K_n$  называют константами ионизации (диссоциации) по 1-й, 2-й и т. д. степеням.

*Реакции образования комплексных соединений в растворе.* Взаимодействие в растворе между катионом металла-комплексобразователя (центральный ион  $M$ ) и лигандами ( $L$ ) происходит ступенчато:



Заряды ионов для простоты записи опущены.

В справочниках чаще приводят не ступенчатые ( $\alpha$ ), а суммарные константы устойчивости комплексных соединений ( $\beta$ )

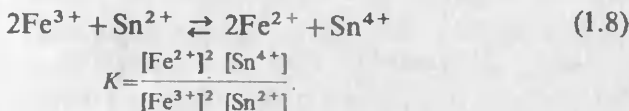
$$\beta_i = [ML_i] / [M] [L]^i.$$

Очевидно, что  $\beta_i = \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_i$ .

В справочной литературе приводятся также *константы нестойкости* комплексных соединений, характеризующие реакции диссоциации комплексных частиц:

$$k_i = [ML_{i-1}] [L] / [ML_i] = 1 / \alpha_i.$$

*Окислительно-восстановительные реакции.* Константы равновесия реакций окисления-восстановления можно легко рассчитать из значений *стандартных окислительно-восстановительных потенциалов*. Например,



Числовое значение  $K$  можно рассчитать по уравнению:

$$\lg K = \frac{(E_{\text{окисл}}^{\circ} - E_{\text{восст}}^{\circ}) n}{(2,303 RT/F)},$$

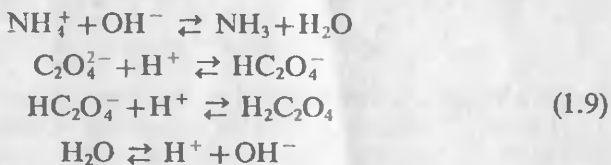
где  $E^{\circ}$  — стандартные окислительно-восстановительные потенциалы сопряженных пар окислителя и восстановителя;  $T$  — температура, К;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $F$  — постоянная Фарадея. При 298,15 К величина  $(2,303 RT/F) = 0,0591$  В;  $n$  — наименьшее общее делемое чисел  $p$  и  $q$  ( $p$  и  $q$  — количество электронов, участвующих в полуреакциях окисления и восстановления соответственно).

Для реакции (1.8):

$$\lg K = \frac{(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ}) 2}{(2,303 RT/F)}.$$

### 1.1.2. Материальный баланс системы

Равновесие в сложной системе можно описать набором указанных выше основных реакций. Например, в водном растворе соли слабого основания и слабой кислоты  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  устанавливаются следующие равновесия:



Равновесный состав раствора рассчитывается с использованием закона сохранения массы вещества при химических превращениях и закона действующих масс.

Закон сохранения массы вещества может быть выражен в виде материальных балансов основных компонентов системы. Основными компонентами будем называть такие химические частицы, из которых можно получить все другие химические частицы системы. Так, например, основными компонентами системы (1.9) могут быть частицы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . Общая (аналитическая) концентрация основного компонента системы должна быть равна сумме равновесных концентраций химических частиц, в состав которых входит данный компонент (с учетом стехиометрии). Для системы (1.9) уравнения материальных балансов имеют вид:

$$c_{\text{NH}_4^+}^{\circ} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3], \quad (1.10)$$

$$c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^{\circ} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4], \quad (1.11)$$



$$c_{\text{H}^+}^{\circ} = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}^+] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4], \quad (1.12)$$

$$c_{\text{OH}^-}^{\circ} = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]. \quad (1.13)$$

В водном растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  с концентрацией

$$c_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\circ} \quad c_{\text{NH}_4^+}^{\circ} = 2c_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\circ}, \quad c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^{\circ} = c_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}^{\circ}, \quad \text{а}$$

$$c_{\text{H}^+}^{\circ} = c_{\text{OH}^-}^{\circ} = c_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}. \quad (1.14)$$

При вычитании уравнения (1.13) из уравнения (1.12) и учете (1.14) получаем:

$$0 = [\text{H}^+] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] - [\text{OH}^-] - [\text{NH}_3]. \quad (1.15)$$

Уравнение (1.15) не содержит больших и близких по величине значений  $c_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$  и  $[\text{H}_2\text{O}]$ , что облегчает расчет равновесного состава раствора.

При добавлении к раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  сильной кислоты величина  $c_{\text{H}^+}^{\circ}$  в уравнении (1.12) равна  $c_{\text{H}^+}^{\circ} = c_{\text{сильн. к-ты}}^{\circ} + c_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ . Левая часть уравнения (1.15) в этом случае будет равна  $c_{\text{сильн. к-ты}}^{\circ}$ . При добавлении к раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  щелочи в уравнении (1.13)  $c_{\text{OH}^-}^{\circ} = c_{\text{щелочи}}^{\circ} + c_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$ , а левая часть уравнения (1.15) будет равна  $(-c_{\text{щелочи}}^{\circ})$ .

В общем виде уравнение (1.15) можно записать:

$$c^{\circ} = [\text{H}^+] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] - [\text{OH}^-] - [\text{NH}_3], \quad (1.16)$$

где  $c^{\circ} = c_{\text{сильн. к-ты}}^{\circ}$  для раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , содержащего сильную кислоту,  $c^{\circ} = 0$  для водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $c^{\circ} = -c_{\text{щелочи}}^{\circ}$  для раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , содержащего щелочь.

Выразим из констант равновесия соответствующих реакций равновесные концентрации частиц через равновесные концентрации  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{NH}_4^+]$  и  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ :

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}, \quad [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_1 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 K_2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4},$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}, \quad [\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{K_{\text{NH}_3}} = \frac{[\text{NH}_4^+] K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+] K_{\text{NH}_3}}.$$

Подставим эти выражения в уравнения (1.16), (1.10) и (1.11):

$$c^{\circ} = [\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} + 2 \frac{[\text{H}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_1 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 K_2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} - \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{NH}_4^+] K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+] K_{\text{NH}_3}}, \quad (1.17)$$

$$c_{\text{NH}_4^+} = [\text{NH}_4^+] + \frac{[\text{NH}_4^+] K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+] K_{\text{NH}_3}}, \quad (1.18)$$

$$c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \frac{[\text{H}^+] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}} + \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} K_{\text{HC}_2\text{O}_4}}. \quad (1.19)$$

Получаем систему трех уравнений (1.17—1.19) с тремя неизвестными  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  и  $[\text{NH}_4^+]$ . Уравнение (1.18) линейно относительно  $[\text{NH}_4^+]$ , а уравнение (1.19) линейно относительно  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ . Выразим из (1.18) концентрацию  $[\text{NH}_4^+]$ , а из (1.19) концентрацию  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ , подставим в (1.17) и после упрощений получаем уравнение с одним неизвестным  $[\text{H}^+]$ :

$$c = [\text{H}^+] + c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \left( \frac{K_1 [\text{H}^+] + 2[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2 + [\text{H}^+] K_1 + [\text{H}^+]^2} \right) - \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} - c_{\text{NH}_4^+} \left( \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+] K_{\text{NH}_3} + K_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad (1.20)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы диссоциации  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  по I и II ступеням соответственно.

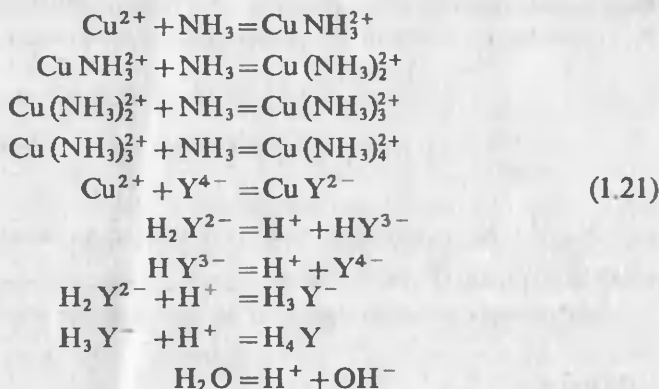
Решение уравнения (1.20) одним из итерационных способов легко осуществить с помощью программируемых микрокалькуляторов. Примеры программ даны в гл. 2.

Далеко не всегда систему уравнений можно свести к одному уравнению и приходится решать систему  $N$  нелинейных уравнений с  $N$  неизвестными. Такие расчеты с помощью микрокалькуляторов достаточно эффективны только в простейших случаях. В литературе описаны универсальные программы для расчета равновесного состава систем любой степени сложности. Расчет по таким программам может быть осуществлен на больших ЭВМ. Одна из таких программ приведена в гл. 3.

### 1.1.3. Условные константы равновесия

В ряде практически важных случаев расчет равновесного состава систем существенно упрощается, если использовать так называемые условные константы равновесия. К таким случаям относится расчет кривых комплексонометрических титрований. Рассмотрим, например, титрование раствора соли  $\text{Cu}^{2+}$  в аммиачной среде раствором трилона Б ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ). Будем считать, что концентрация  $\text{NH}_3$  достаточно велика и в ходе титрования равновесная концентрация  $\text{NH}_3$  и величина pH раствора практически не меняются.

Равновесие в системе  $\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{Y}^{2-}$  можно описать уравнениями реакций:



Общая концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  равна:

$$\begin{aligned}c_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} &= [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu Y}^{2-}] + [\text{Cu NH}_3^{2+}] + \\ &+ [\text{Cu (NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu (NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu (NH}_3)_4^{2+}].\end{aligned}\tag{1.22}$$

Из (1.22) выразим общую концентрацию ионов меди, не связанных в комплекс  $\text{Cu Y}^{2-}$  (суммарную равновесную концентрацию иона  $\text{Cu}^{2+}$ ):

$$\begin{aligned}[\text{Cu}^{2+}]' &= c_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - [\text{Cu Y}^{2-}] = [\text{Cu}^{2+}] + \sum_{i=1}^4 [\text{Cu (NH}_3)_i^{2+}] = \\ &= [\text{Cu}^{2+}] + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^i,\end{aligned}\tag{1.23}$$

где  $\beta_i$  — суммарная константа устойчивости комплекса  $\text{Cu (NH}_3)_i^{2+}$ .

Обозначим коэффициентом  $\alpha_M$  отношение суммарной равновесной концентрации  $[\text{Cu}^{2+}]'$  [уравнение (1.23)] к равновесной концентрации аква-ионов  $\text{Cu}^{2+}$

$$\alpha_M = \frac{[\text{Cu}^{2+}]'}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{NH}_3]^i.\tag{1.24}$$

Коэффициент  $\alpha_M$  легко рассчитывается при известной равновесной концентрации  $[\text{NH}_3]$ .

Аналогично из уравнения материального баланса по этилендиаминтетраацетат-иону  $\text{Y}^{4-}$ ,

$$c_Y^{\circ} = [\text{Y}^{4-}] + [\text{Cu Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] +$$

$$+[\text{H}_3 \text{Y}^-] + [\text{H}_4 \text{Y}]. \quad (1.25)$$

Выражаем из (1.25) суммарную равновесную концентрацию  $\text{Y}^{4-}$ -ионов, т. е. ионов  $\text{Y}^{4-}$ , не связанных в комплекс  $\text{CuY}^{2-}$ :

$$\begin{aligned} [\text{Y}^{4-}]' &= c_{\text{Y}^{4-}} - [\text{CuY}^{2-}] = [\text{Y}^{4-}] + \sum_{i=1}^4 [\text{H}_i \text{Y}^{i-4}] = \\ &= [\text{Y}^{4-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{Y}^{4-}]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{Y}^{4-}]}{K_4 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^3[\text{Y}^{4-}]}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[\text{H}^+]^4[\text{Y}^{4-}]}{K_4 K_3 K_2 K_1}, \end{aligned} \quad (1.26)$$

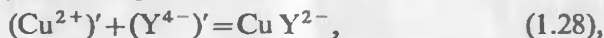
где  $K_4, \dots, K_1$  — ступенчатые константы ионизации этилендиаминтетрауксусной кислоты  $\text{H}_4 \text{Y}$ .

Обозначим коэффициентом  $\alpha_{\text{Y}}$  отношение суммарной равновесной концентрации  $[\text{Y}^{4-}]'$  [уравнение (1.26)] к равновесной концентрации  $[\text{Y}^{4-}]$

$$\alpha_{\text{Y}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]'}{[\text{Y}^{4-}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1}. \quad (1.27)$$

Коэффициент  $\alpha_{\text{Y}}$  легко рассчитывается при заданном значении равновесной концентрации ионов  $\text{H}^+$ .

Запишем основную реакцию взаимодействия ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Y}^{4-}$  (1.21) в виде условной реакции:



где  $(\text{Cu}^{2+})'$  и  $(\text{Y}^{4-})'$  — условное обозначение совокупности частиц, содержащих  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Y}^{4-}$  соответственно, за исключением  $\text{CuY}^{2-}$ .

Константу равновесия реакции (1.28)

$$\beta_{\text{CuY}} = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}]' [\text{Y}^{4-}]'}. \quad (1.29)$$

называют *условной константой равновесия*. Выразим концентрации  $[\text{Cu}^{2+}]'$  и  $[\text{Y}^{4-}]'$  через равновесные концентрации аква-ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{4-}$  и коэффициенты  $\alpha_{\text{M}}$  и  $\alpha_{\text{Y}}$ :

$$[\text{Cu}^{2+}]' = [\text{Cu}^{2+}] \alpha_{\text{M}}; [\text{Y}^{4-}]' = [\text{Y}^{4-}] \alpha_{\text{Y}}. \quad (1.30)$$

Подставим соотношения (1.30) в выражение (1.29) и получаем:

$$\beta' = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{Y}^{4-}] \alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{Y}}} = \frac{\beta_{\text{CuY}}}{\alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{Y}}}, \quad (1.31)$$

где  $\beta_{\text{CuY}}$  — константа устойчивости комплексопата меди. С использованием условной константы равновесия можно легко рассчитать равновесный состав растворов в различных точках кри-

ной титрования раствора  $\text{Cu}^{2+}$  раствором этилендиаминтетраацетата натрия, т. е. при различных соотношениях  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ . При этом следует иметь в виду, что условная константа сохраняет постоянное числовое значение только при постоянных значениях  $[\text{NH}_3]$  и  $[\text{H}^+]$ .

Программы расчета  $\alpha_M$  и  $\alpha_Y$  для любых металлов, вспомогательных комплексантов и комплексонов даны в гл. 2.

#### 1.1.4. Долевое распределение частиц

При планировании химико-аналитического эксперимента удобно пользоваться диаграммами долевого распределения компонента в растворе по его равновесным формам.

В растворе многоосновной кислоты  $\text{H}_n\text{L}$  доля аниона  $\text{L}$ , находящегося в растворе в виде частицы  $\text{H}_i\text{L}$ , равна:

$$\alpha_{\text{H}_i\text{L}} = \frac{[\text{H}_i\text{L}]}{c_{\text{H}_n\text{L}}}, \quad i=0, 1, 2, \dots, n. \quad (1.32)$$

Запишем уравнение материального баланса по  $\text{L}$ :

$$c_{\text{H}_n\text{L}}^\circ = \sum_{i=0}^n [\text{H}_i\text{L}] = [\text{L}] \left( 1 + \sum_{i=1}^n ([\text{H}^+]^i / \prod_{j=n}^{n-i+1} K_j) \right), \quad (1.33)$$

где  $\prod_{j=n}^{n-i+1}$  — произведение ступенчатых констант ионизации кислоты. При  $i=1$  это произведение равно  $K_n$ , при  $i=2$   $\prod = K_n K_{n-1}$  и т. д.

Равновесная концентрация  $\text{H}_k\text{L}$  ( $1 \leq k \leq n$ ) равна:

$$[\text{H}_k\text{L}] = [\text{H}^+]^k [\text{L}] / \prod_{j=n}^{n-k+1} K_j. \quad (1.34)$$

Подставляя (1.33) и (1.34) в выражение (1.32), получаем формулы для расчета долей  $[\text{L}]$  и  $[\text{H}_i\text{L}]$ :

$$\alpha_{\text{L}} = \frac{[\text{L}]}{c_{\text{H}_n\text{L}}^\circ} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n ([\text{H}^+]^i / \prod_{j=n}^{n-i+1} K_j)}, \quad (1.35)$$

$$\alpha_{\text{H}_k\text{L}} = \frac{[\text{H}_k\text{L}]}{c_{\text{H}_n\text{L}}^\circ} = \frac{[\text{H}^+]^k / \prod_{j=n}^{n-k+1} K_j}{1 + \sum_{i=1}^n ([\text{H}^+]^i / \prod_{j=n}^{n-i+1} K_j)}. \quad (1.36)$$

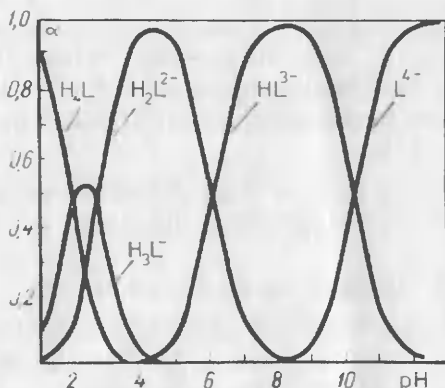


Рис. 1. Диаграмма долевого распределения равновесных частиц в водном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты ( $T=298,15\text{ K}$ ,  $I=0$ )

На рис. 1 приведена диаграмма долевого распределения частиц в водном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты в зависимости от pH, рассчитанная по формулам (1.35) и (1.36).

Для расчета диаграмм долевого распределения частиц в водных растворах комплексных соединений аналогичным образом несложно получить соотношения:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}, \quad (1.37)$$

$$\alpha_{ML_j} = \frac{[ML_j]}{c_M} = \frac{\beta_j [L]^j}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}, \quad j=1, 2, \dots, n. \quad (1.38)$$

На рис. 2 приведена диаграмма долевого распределения частиц в водном растворе, содержащем  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{NH}_3$ , в зависимости от равновесной концентрации  $\text{NH}_3$ .

Диаграмма долевого распределения наглядно представляет распределение компонента по его равновесным формам в растворе, помогая прогнозировать физико-химические свойства раствора (светопоглощение, ред-окс потенциал, полярографическое поведение и т. п.).

#### 1.1.5. Определение общих концентраций компонентов раствора с заданным равновесным составом

Для практических целей, например для создания оптимальных концентрационных условий проведения анализа, необходимо знать не только равновесные концентрации компонентов, но

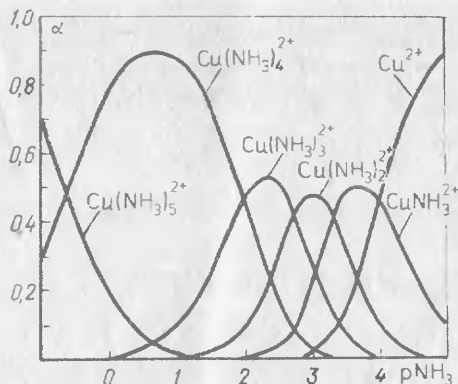


Рис. 2. Диаграмма долевого распределения равновесных частиц в растворе, содержащем ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{NH}_3$  ( $T=298,15 \text{ K}$ ,  $I=0$ )

и общие концентрации реагентов, обеспечивающие заданный равновесный состав раствора. Например, общие концентрации компонентов аммиачного буферного раствора, обеспечивающие заданное оптимальное значение  $\text{pH}$  при комплексонометрическом титровании.

Из теории комплексонометрии известно, что величина скачка титрования увеличивается с увеличением  $\text{pH}$  раствора. Однако при этом не должно быть превышено произведение растворимости гидроксида титруемого катиона. Для предотвращения выпадения осадка гидроксида в раствор вводят вспомогательный реагент — комплексант (аммиак, ацетат и др.). Но это приводит к уменьшению скачка титрования. Следовательно, существует оптимум — такое значение  $\text{pH}$  раствора и концентрация маскирующего комплексанта, которые обеспечивают наибольшую величину скачка титрования. При титровании с визуальной или фотометрической индикацией точки эквивалентности следует учитывать еще химические и физико-химические (светопоглощающие) свойства металл-индикатора и его комплексных соединений с титруемым катионом. Оптимальными в этом случае будут такие концентрационные условия, которые обеспечивают в точке эквивалентности наиболее резкий переход от одной окрашенной формы индикатора к другой. Эти условия могут быть найдены расчетным путем. Пример такого расчета на ЭВМ по ФОРТ-РАН-программе RRSU приведен в разделе 3.2. Результатом расчета являются общие концентрации всех компонентов раствора. Расчет кривых комплексонометрического титрования «вручную» или на ПМК с применением условных констант устойчивости предполагает, что известны равновесные концентрации ионов водорода и вспомогательного комплексоната.

Общие концентрации компонентов буферного раствора, обес-

печивающие заданные равновесные концентрации, можно рассчитать из уравнений материального баланса. Так, в случае титрования раствора соли  $\text{Cu}^{2+}$  раствором  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  в аммиачной среде уравнения материального баланса по  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}^+$  имеет вид:

$$c_{\text{NH}_3}^0 = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + \sum_{i=1}^4 i [\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}], \quad (1.39)$$

$$c_{\text{H}^+}^0 = 2c_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}^0 + c_{\text{HCl}}^0 = [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] - [\text{OH}^-] + \sum_{i=1}^4 i [\text{H}_i\text{Y}]. \quad (1.40)$$

В области скачка титрования слагаемые  $\sum i [\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}]$  в уравнении (1.39) и  $\sum i [\text{H}_i\text{Y}]$  в уравнении (1.40) пренебрежимо малы, так как ионы  $\text{Y}^{4-}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  связаны в комплекс  $\text{CuY}^{2-}$ . Кроме того, в уравнении (1.40) в области pH 7–11 можно также пренебречь слагаемыми  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$ . Таким образом, общие концентрации растворов  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ , при смешении которых образуется буферный раствор с заданными значениями  $[\text{NH}_3]$  и  $[\text{H}^+]$ , легко рассчитать по формулам:

$$c_{\text{NH}_3}^0 = [\text{NH}_3] + \frac{K_{\text{NH}_3} [\text{H}^+] [\text{NH}_3]}{K_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1.41)$$

$$c_{\text{HCl}}^0 = \frac{K_{\text{NH}_3} [\text{H}^+] [\text{NH}_3]}{K_{\text{H}_2\text{O}}} - 2c_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}}^0. \quad (1.42)$$

Методы расчета «вручную» оптимальных концентрационных условий комплексонометрических титрований можно найти в [1]. Следует отметить, что расчеты довольно громоздки, даже если их проводить с применением ПМК.

При выборе условий разделения и маскировки ионов необходим расчет общих концентраций компонентов раствора, обеспечивающих заданную равновесную концентрацию одного или нескольких ионов в растворе. Например, расчет общей концентрации маскирующего комплексанта, необходимой для понижения равновесной концентрации маскируемого иона до требуемой величины.

Рассмотрим систему катион металла  $\text{M}^{z+}$  — лиганд  $\text{L}^{q-}$  в водном растворе. Требуется рассчитать общую концентрацию лиганда, которая при известной концентрации  $\text{M}^{z+}$  обеспечивает заданную равновесную концентрацию  $\text{M}^{z+}$ .



Уравнения материального баланса в этой системе имеют вид:

$$c_M^0 = [M] + [ML] + \dots + [ML_N] = [M] \left(1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [L]^i\right), \quad (1.43)$$

$$\begin{aligned} c_L^0 &= [L] + [HL] + \dots + [H_q L] + [ML] + \dots + N [ML_N] = \\ &= [L] \left(1 + \sum_{i=1}^q ([H^+]^i / \prod_{j=q}^{q-i+1} K_j)\right) + [M] \left(\sum_{i=1}^N i \beta_i [L]^i\right), \end{aligned} \quad (1.44)$$

$$\begin{aligned} c_{H^+}^0 &= [H^+] + [HL] + \dots + q [H_q L] - [OH^-] = \\ &= [H^+] + [L] \left(\sum_{i=1}^q i ([H^+]^i / \prod_{j=q}^{q-i+1} K_j)\right) - K_{H_2O} / [H^+]. \end{aligned} \quad (1.45)$$

В начале расчетов на ПМК по уравнениям (1.43) — (1.45) при заданных значениях  $c_M^0$  и  $[M]$  решаем уравнение (1.43) относительно  $[L]$ . Затем задаемся равновесной концентрацией ионов водорода и по формулам (1.44), (1.45) рассчитываем  $c_L^0$  и  $c_{H^+}^0$ . Величина  $[H^+]$  должна удовлетворять условию:

$$[M^{z+}] [OH^-]^z = [M^{z+}] \frac{K_{H_2O}^z}{[H^+]^z} < \text{ПР}_{M(OH)_z}.$$

Рассчитанные значения  $c_L^0$  и  $c_{H^+}^0$  можно получить смешением растворов соли щелочного металла (например,  $Na_q L$ ) и сильной кислоты (например,  $HCl$ ) до концентрации  $c_{HCl}^0 = c_{H^+}^0$ . Можно также смешать раствор кислоты  $H_q L$  с раствором щелочи (например,  $NaOH$ ) до концентрации  $c_{H_q L}^0 = c_L^0$  и  $c_{NaOH}^0 = q c_{H_q L}^0 - c_{H^+}^0$ .

Аналогично можно рассчитать общие концентрации компонентов буферной смеси на основе многоосновной кислоты. Вначале рассчитываем равновесную концентрацию аниона, соответствующую заданным величинам  $[H^+]$  и  $c_L$ ,

$$[L] = c_L^0 / \left(1 + \sum_{i=1}^q ([H^+]^i / \prod_{j=q}^{q-i+1} K_j)\right). \quad (1.46)$$

Затем по соотношению (1.45) рассчитываем  $c_{H^+}^0$ . Программы для ПМК и примеры расчетов даны в гл. 2.

## 1.2. РЕШЕНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ ИТЕРАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Решение алгебраических уравнений является одной из наиболее часто встречающихся задач в инженерно-технических и научных расчетах. Однако задача об отыскании корней уравнения любой степени в конечном виде и в общем случае не разрешена. Существуют формулы, выражающие в общем виде решение уравнений 3-й и 4-й степеней. Однако их практическое применение

наталкивается на ряд трудностей и требует использования комплексных чисел. Для уравнений общего вида 5-й степени и выше доказано, что вообще не существует формул с конечным числом алгебраических действий, позволяющих найти точное решение. Чтобы отыскать корни таких уравнений, используют прием, называемый методом последовательных приближений.

В аналитической химии основной областью применения итерационных методов является расчет равновесного состава химических систем. Это связано с тем, что даже для сравнительно несложных систем сочетание закона действующих масс и соотношений материального баланса приводит к уравнениям высоких степеней, например, выражение (1.20).

Известен ряд вариантов метода последовательных приближений (табл. 1).

Таблица 1. Расчетные формулы для различных итерационных методов

Метод	Итерационные уравнения	Условие сходимости
1. Деление отрезка	$\left. \begin{aligned} x_{n+2} &= (x_n + x_{n+1})/2 \\ x_{n+2} &= (x_n x_{n+1})^{1/2} \end{aligned} \right\} \text{ при } f(x_n) \cdot f(x_{n+1}) < 0$ $\left. \begin{aligned} x_{n+2} &= (x_{n-1} + x_{n+1})/2 \\ x_{n+2} &= (x_{n-1} x_{n+1})^{1/2} \end{aligned} \right\} \text{ при } f(x_n) \cdot f(x_{n+1}) > 0$	Гарантированная сходимость
2. Метод простых итераций	$x_{n+1} = \varphi(x_n)$	$\varphi'(x) < 1$
3. Метод хорд	$x_{n+1} = x_n - f(x_n) \frac{x_n - a}{f(x_n) - f(a)}; \text{ при } f''(x) > 0$ $x_{n+1} = x_n - f(x_n) \frac{b - x_n}{f(b) - f(x_n)}; \text{ при } f''(x) < 0$ <p><math>a, b</math> — концы интервала, на котором <math>f(x)</math> меняет знак</p>	$f(a) \cdot f''(x) > 0$ $f(b) \cdot f''(x) < 0$
4. Метод секущих	$x_{n+1} = x_n - f(x_n) \frac{x_n - x_{n-1}}{f(x_n) - f(x_{n-1})}$	
5. Метод Ньютона — Рафсона	$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$	$f(x_0) \cdot f''(x) > 0$



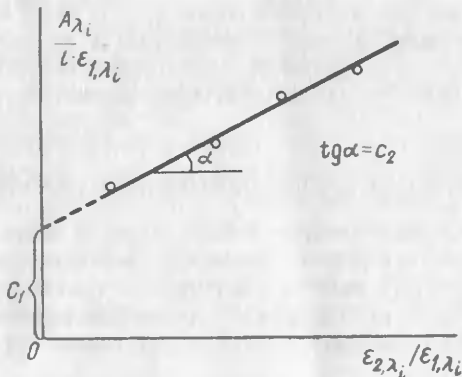


Рис. 3. Графическое решение системы уравнений (1.49)

алгебры, в том числе и программы решения систем  $N$  линейных уравнений с  $N$  неизвестными и  $M$  уравнений с  $N$  неизвестными ( $M > N$ ) по методу наименьших квадратов.

Рассмотрим подробнее расчет концентраций в двухкомпонентной системе. В этом случае систему (1.48) можно преобразовать к виду:

$$A_{\lambda_i} / (l \epsilon_{1,\lambda_i}) = c_1 + \frac{\epsilon_{2,\lambda_i}}{\epsilon_{1,\lambda_i}} c_2. \quad (1.49)$$

Концентрации  $c_1$  и  $c_2$  можно найти графически из зависимости  $A_{\lambda_i} / (l \epsilon_{1,\lambda_i})$  от  $\epsilon_{2,\lambda_i} / \epsilon_{1,\lambda_i}$ . Эта зависимость (рис. 3) линейна. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $c_1$ , а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен  $c_2$ .

Из рис. 3 очевидны два обстоятельства, определяющие надежность (а точнее, погрешность) величин  $c_1$  и  $c_2$ . Во-первых, значения  $c_1$  и  $c_2$  будут найдены тем точнее, чем меньше глубина экстраполяции и чем больше размах варьирования величин по оси абсцисс. Во-вторых, чем больше измерений, тем надежнее определяется положение прямой, а следовательно, и точнее находятся величины  $c_1$  и  $c_2$ .

Проведение измерений при нескольких значениях длины волны позволяет проверить аддитивность светопоглощения раствора смеси двух веществ, т. е. убедиться в неизменности химической природы светопоглощающих частиц в стандартных и анализируемых растворах. Это особенно важно при анализе смесей сложного состава (природных и технических), смоделировать полный состав которых затруднительно. Доказательством аддитивности

светопоглощения анализируемого раствора смеси является линейность зависимости  $A_{\lambda_i}/(l \varepsilon_{1,\lambda_i})$  от  $\varepsilon_{2,\lambda_i}/\varepsilon_{1,\lambda_i}$ . Проверить линейность этой зависимости удобнее всего расчетом значений оптической плотности смеси по уравнению (1.47) и сравнением найденных значений с экспериментальными. Если отклонения рассчитанных величин  $A$  от измеренных при всех длинах волн не превышают погрешности измерений  $A$ , то это свидетельствует об аддитивности светопоглощения раствора смеси.

При обработке данных фотометрических измерений следует учитывать неравноточность величин оптической плотности, поскольку погрешность измерения  $A$  зависит от числового значения этой величины. Аналитические фотометрические приборы характеризуются постоянной абсолютной погрешностью измерения коэффициента светопропускания во всем диапазоне значений  $T$  от 0 до 1. Оптическая плотность  $A$  связана с коэффициентом светопропускания  $T$  соотношением  $A = -\lg T$ . Дифференцируя это соотношение, получаем:  $dA = -0,4343 \frac{dT}{T}$ . Заменяя бесконечно малые величины  $dA$  и  $dT$  на конечные приращения  $\delta A$  и  $\delta T$  и подставляя  $1/T = 10^A$ , получаем соотношение  $\delta A \simeq -0,4343 \delta A \cdot 10^A$ , из которого можно оценить абсолютную погрешность измерения  $A$ , зная абсолютную погрешность измерения  $T$  на данном приборе.

При расчете концентраций компонентов смеси двух окрашенных веществ путем решения по методу наименьших квадратов системы  $N$  уравнений ( $N > 2$ ) типа (1.49) неравноточность величин  $A$  можно учесть введением весовых множителей  $\omega_i$ . Описание метода наименьших квадратов с учетом неравноточности экспериментальных величин дано в разделе 1.4. Пример расчета с применением ПМК приведен в гл. 2.

#### 1.4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Информацию аналитического характера химик получает из каких-либо измерений. Результат измерения, прямого или косвенного, неизбежно содержит некоторую погрешность. Методы математической статистики позволяют оценить воспроизводимость результата, определяемую влиянием случайных погрешностей метода (точность результата) и установить наличие или отсутствие систематических погрешностей (правильность результата). Рассмотрим некоторые общие положения математической статистики применительно к химическому анализу как метрологической процедуре.

### 1.4.1. Оценка случайной погрешности

Наиболее полной характеристикой случайной величины является ее функция распределения. Одним из важных распределений, используемых в статистике, является гауссово распределение:

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

Рис. 4. Кривая нормального распределения случайной величины

где  $f(x)$  — плотность вероятности.

Распределение Гаусса обычно называют нормальным в силу того, что многие явления случайного характера, в том числе и результаты большинства химико-аналитических определений, подчиняются этому закону. Конкретный вид кривой нормального распределения (рис. 4) полностью определяется двумя параметрами: математическим ожиданием  $\mu$  и средним квадратическим отклонением  $\sigma$ . Математическое ожидание  $\varepsilon(x)$  случайной величины  $x$  есть среднее значение  $x$  с учетом вероятности осуществления каждого значения  $x$ . Принято обозначать  $\varepsilon(x)$  через  $\mu$ . Для непрерывного распределения

$$\varepsilon(x) = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx.$$

Мерой рассеивания служит величина  $\sigma^2$  или  $D(x)$ , называемая дисперсией. Дисперсия равна математическому ожиданию квадрата отклонения случайной величины от ее истинного значения:

$$\sigma^2 = \varepsilon[(x - \varepsilon(x))^2] = \varepsilon(x^2) - \mu^2.$$

Для дискретного распределения

$$\mu = \sum_{i=1}^n x_i / n,$$

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 / (n-1)},$$

где  $n$  — число измерений.

В отсутствие систематической погрешности величина  $\mu$  соответствует действительному значению измеряемой величины, а  $\sigma$  дает информацию о случайной погрешности метода.

Система взаимосвязанных случайных величин  $x_{r,i}$  ( $r=1, \dots, m$ ;  $i=1, \dots, n$ ) характеризуется дисперсионной матрицей  $D(x)$ , определяемой следующим образом:

$$[D(x)]_{r,s} = \varepsilon[(x_{r,i} - \mu_r)(x_{s,i} - \mu_s)],$$

где  $r, s=1, \dots, m$ .

$D(x)$  — симметричная матрица порядка  $m$ , диагональные элементы которой представляют собой дисперсии соответствующих величин:

$$[D(x)]_{r,r} = \sigma_r^2.$$

Нondiагональные элементы этой матрицы называют *ковариациями*

$$[D(x)]_{r,s} = \text{cov}(x_r, x_s).$$

Более удобной (безразмерной и масштабированной) характеристикой взаимосвязи  $x_r$  и  $x_s$  является *коэффициент корреляции*  $\rho_{r,s}$ , связанный с ковариацией соотношением:

$$\text{cov}(x_r, x_s) = \sigma_r \sigma_s \rho_{r,s}.$$

Коэффициент корреляции может принимать значения от  $-1$  до  $+1$ . Если  $\rho = 0$ , то говорят, что  $x_r$  и  $x_s$  некоррелированы. Если  $\rho = 1$  (или  $-1$ ), то зависимость между  $x_r$  и  $x_s$  строго линейная.

Коэффициенты корреляции являются дополнительными параметрами совместной функции распределения взаимозависимых случайных величин. Например, для полной характеристики нормального распределения двух коррелированных случайных величин  $x_1$  и  $x_2$  необходимо указать пять параметров:  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\rho_{1,2}$ .

Интеграл функции распределения по некоторому интервалу равен вероятности  $P$  попадания результата единичного измерения  $x_i$  в этот интервал. Очевидно, если пределами интегрирования будут  $\pm \infty$ , то  $P = 1$ . Интегрирование в пределах от  $(\mu - \sigma)$  до  $(\mu + \sigma)$  дает  $P = 0,68$  (68%-ный *доверительный интервал*), т. е. площадь, ограниченная кривой, осью абсцисс и прямыми  $x = \mu - \sigma$  и  $x = \mu + \sigma$ , составляет 68% от всей площади под кривой. Иначе говоря, вероятность того, что случайная погрешность единичного измерения не превышает по абсолютной величине среднего квадратичного отклонения, равна 0,68. Вероятность  $P$  попадания результата единичного измерения случайной величины в интервал  $\mu - k\sigma \leq x \leq \mu + k\sigma$  для нормального распределения приведена ниже

$k \dots$	1,00	1,64	1,96	2,58	3,00
$P \dots$	0,68	0,90	0,95	0,99	0,997

Геометрическая интерпретация дисперсионной матрицы показывает, что в случае системы случайных величин мы имеем дело не с доверительными интервалами, а с *доверительной областью* (рис. 5).

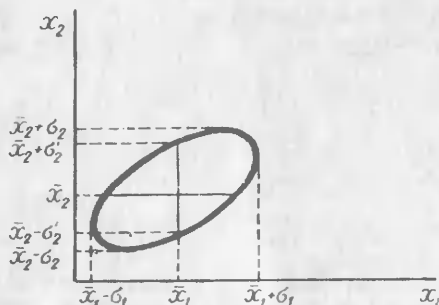


Рис. 5. Эллипс среднего квадратического отклонения двух коррелированных величин

Уравнение, по которому может быть построена 68%-ная доверительная область (эллипс рассеяния), имеет вид

$$\frac{(\mu_1 - x_1)^2}{\sigma_1^2} + \frac{(\mu_2 - x_2)^2}{\sigma_2^2} - \frac{2\rho_{1,2}}{\sigma_1\sigma_2}(\mu_1 - x_1)(\mu_2 - x_2) = 1 - \rho_{1,2}^2. \quad (1.50)$$

Проекция этого эллипса на оси координат характеризуют условные значения среднеквадратических отклонений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Условное среднее квадратическое отклонение величины  $x_2$  равно половине длины прямой, параллельной оси  $x_2$ , ограниченной размерами эллипса. Это отклонение характеризует погрешность  $x_2$  при постоянном значении  $x_1 = \mu_1$ .

Из уравнения эллипса рассеяния (1.50) следует, что условное среднее квадратическое отклонение  $\sigma_{x_2}$  может быть рассчитано по соотношению

$$\sigma_{x_2} = (\mu_2 - x_2)_{x_1 = \mu_1} = \sqrt{(1 - \rho^2)} \sigma_{x_2}.$$

Рассмотренные соображения справедливы для предполагаемого бесконечно большого числа измерений, называемого генеральной совокупностью. На практике всегда имеют дело с ограниченным числом измерений, т. е. выборкой из генеральной совокупности. Из выборок находят среднее арифметическое  $\bar{x}$ , среднее квадратическое отклонение среднего арифметического ( $S_{\bar{x}}$ ) и коэффициенты корреляции:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \sum_{i=1}^n x_i / n; \quad S_x = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}; \quad S_{\bar{x}} = S_x / \sqrt{n}, \\ \rho_{r,s} &= \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x}_r - x_{r,i})(\bar{x}_s - x_{s,i})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\bar{x}_r - x_{r,i})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (\bar{x}_s - x_{s,i})^2}} = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x}_r - x_{r,i})(\bar{x}_s - x_{s,i})}{(n-1) S_r S_s}, \quad (1.51) \end{aligned}$$



где  $n-1=f$  — число степеней свободы. Полученные значения  $x$ ,  $S_x$  и  $S_{\bar{x}}$  следует рассматривать как статистически случайные величины, поскольку при повторении такой же серии измерений могут быть получены иные числовые значения. Для надежного определения  $S_x$  должно быть выполнено 20—30 контрольных измерений.

**Пример.** Определение алюминия в растворе проводили фотометрическим методом с ализарином, измеряя оптическую плотность  $A$ . Для выявления влияния кислотности среды выполнена серия из 20 измерений, в которой при постоянной концентрации алюминия pH растворов варьировался в пределах  $3,6 \div 4,4$ . Необходимо оценить уровень корреляции между  $A$  и pH и установить, с какой погрешностью можно определить концентрацию алюминия, если поддерживать постоянное значение pH раствора по следующим данным:

pH...3,60	3,68	3,72	3,72	3,80	3,81	3,83	4,00	4,01	4,01
A...0,264	0,266	0,277	0,292	0,279	0,288	0,306	0,306	0,299	0,310
pH...4,05	4,06	4,09	4,10	4,16	4,17	4,24	4,25	4,37	4,40
A...0,309	0,306	0,314	0,305	0,312	0,325	0,309	0,328	0,331	0,335

— Средние значения измеряемых параметров составляют:  $\bar{A}=0,3022$ ;  $\text{pH}=4,0035$ .

Коэффициент корреляции вычисляется по уравнению:

$$\rho(A, \text{pH}) = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{A} - A_i) (\text{pH} - \text{pH}_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\bar{A} - A_i)^2 \sum_{i=1}^n (\text{pH} - \text{pH}_i)^2}}$$

Для данного примера расчет дает  $\rho=0,937$ . Условное среднее квадратическое отклонение  $S'_A$  (рис. 5,  $\sigma_{x_2}$ ).

$$S_A = (\bar{A} - A)_{\text{pH} - \text{pH}} = \sqrt{(1 - \rho^2) S_A^2},$$

$$S_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{A} - A_i)^2}{n-1}} = 0,0215,$$

$$S'_A = 0,0215 \sqrt{1 - 0,937^2} = 0,0075.$$

Относительная погрешность измерения оптической плотности при постоянном pH составляет  $\frac{0,0075}{0,3} 100 = 2,5\%$ . Проведенная статистическая обработка показывает, что величина pH существенно сказывается на результатах анализа ввиду сильной корреляции  $A$  и pH ( $\rho=0,937$ ).

Информация о коэффициенте корреляции позволяет сделать вывод, что большое значение  $S_A=0,0215$  ( $\sim 7\%$  относительно среднего значения  $A$ ) обусловлено не погрешностью в измерении оптической плотности, а изменением кислотности растворов. Поскольку  $S_A \approx 3 S'_A$ , можно ожидать, что при поддержании постоянного значения pH относительная погрешность определения алюминия уменьшится в 3 раза и составит 2,5% (доверительная вероятность  $P=0,68$ ). Для  $P=0,95$  относительная погрешность будет  $\sim 5\%$ .

В практике химического анализа имеют дело с выборками значительно меньшего объема. Раздел математической статисти-

ки, посвященный обработке малопредставительных выборок ( $2 \leq f \leq 20$ ), условно называют микростатистикой. В основе микростатистических оценок случайных величин лежит *распределение Стьюдента* (*t*-распределение), связывающее между собой три характеристики: ширину доверительного интервала, соответствующую ему доверительную вероятность и объем выборки или число степеней свободы  $f$ . Ввиду сложного вида функции, описывающей распределение Стьюдента, его обычно приводят в табличной форме в виде коэффициентов Стьюдента ( $t$ ) при заданных значениях доверительной вероятности (табл. 2).

Таблица 2. Коэффициенты Стьюдента при доверительных вероятностях  $P=0,95$  и  $0,99$

$f$	$t(P, f)$ при		$f$	$t(P, f)$ при	
	$P=0,95$	$P=0,99$		$P=0,95$	$P=0,99$
1	12,71	63,66	11	2,20	3,11
2	4,30	9,92	12	2,18	3,06
3	3,18	5,84	13	2,16	3,01
4	2,78	4,60	14	2,14	2,98
5	2,57	4,03	15	2,13	2,95
6	2,45	3,71	16	2,12	2,92
7	2,36	3,50	17	2,11	2,90
8	2,31	3,36	18	2,10	2,88
9	2,27	3,25	19	2,09	2,86
10	2,23	3,17	20	2,09	2,85

При  $f > 20$  *t*-распределение с точностью, достаточной для большинства практических задач, совпадает с нормальным распределением. В аналитической химии обычно принимают  $P=0,95$ . Доверительный интервал единичного измерения и среднего арифметического в соответствии с распределением Стьюдента определяется следующим образом:

$$\Delta x = \pm t(P, f) S_x; \quad \Delta \bar{x} = \pm t(P, f) S_{\bar{x}}$$

или

$$\Delta \bar{x} = \pm t(P, f) S_x / \sqrt{n} = \Delta x / \sqrt{n}. \quad (1.52)$$

Из сравнения доверительных интервалов, полученных по нормальному распределению и *t*-распределению при одной и той же доверительной вероятности (например,  $P=0,95$ )

$$\bar{x} - 1,96 S_x \leq x \leq \bar{x} + 1,96 S_{\bar{x}} \quad (\text{нормальное распределение}),$$

$$\bar{x} - t(P, f) S_x \leq x \leq \bar{x} + t(P, f) S_x \quad (t\text{-распределение}),$$

видно, что при  $f < 10$  они значительно различаются. Тем самым *t*-распределение позволяет учесть низкую надежность оценки случайной погрешности ( $S_x$ ) из малопредставительных выборок.

## 1.4.2. Статистические методы проверки

Статистические методы проверки дают объективную основу интерпретации результатов химического анализа и позволяют избежать субъективных оценок.

**Выбраковка результатов анализа.** В выборке достаточно большого объема некоторые из результатов, как правило, сильно отличаются от среднего значения измеряемой величины. Используя аппарат математической статистики, можно ответить на вопрос, обусловлены ли наблюдаемые отклонения несовершенством метода анализа или являются грубыми погрешностями (промахами) в работе аналитика. Разумеется, подобный вывод будет иметь вероятностный смысл и не может интерпретироваться как категорическое заключение. Выражение для оценки критических границ, в пределах которых отклонения от среднего обусловлены случайной погрешностью, имеет вид

$$\bar{x} - \tau_{\text{кр}} S \leq x_i \leq \bar{x} + \tau_{\text{кр}} S.$$

Параметр  $\tau_{\text{кр}}$  (табл. 3) аналогичен параметру  $t$  в распределении Стьюдента, но выражен не через доверительную вероятность  $P$ , а дополнительный к ней уровень значимости  $\beta = 1 - P$  и объем выборки  $n$ .

Таблица 3. Критические значения максимального относительного отклонения  $\tau_{\text{кр}} = f(\beta, n)$

$n$	Уровень значимости $\beta$		$n$	Уровень значимости $\beta$		$n$	Уровень значимости $\beta$	
	0,05	0,01		0,05	0,01		0,05	0,01
3	1,41	1,41	11	2,34	2,61	19	2,60	2,93
4	1,69	1,72	12	2,39	2,66	20	2,62	2,96
5	1,87	1,96	13	2,43	2,71	21	2,64	2,98
6	2,00	2,13	14	2,46	2,76	22	2,66	3,01
7	2,09	2,27	15	2,49	2,80	23	2,68	3,03
8	2,17	2,37	16	2,52	2,84	24	2,70	3,05
9	2,24	2,46	17	2,55	2,87	25	2,72	3,07
10	2,29	2,54	18	2,58	2,90			

**Пример.** Для 8 параллельных проб по определению содержания бромидов (мг/л) в минеральной воде получены следующие результаты: 59,4; 60,3; 62,4; 60,1; 59,3; 60,0; 59,9; 59,5. Провести выбраковку результатов анализа при заданном уровне значимости  $\beta = 0,05$ .

Находим:  $\bar{x} = 60,1$  и  $S = 0,99$ . По табл. 3  $\tau_{\text{кр}} = 2,09$  при  $n = 7$  и  $\beta = 0,05$ . Таким образом,  $\Delta x_{\text{кр}} = \tau_{\text{кр}} S = 2,09 \cdot 0,99 = 2,07$  и значения  $x_i$ , выходящие за интервал  $60,1 \pm 2,1$ , можно отнести к разряду промахов, т. е. результат 62,4 можно отбросить при окончательной оценке  $\bar{x}$  и  $\Delta \bar{x}$ :

$$\bar{x} = 59,80; \Delta \bar{x} = t(P, f) \Delta x = 2,45 \cdot 0,145 = 0,36.$$

**Сравнение средних квадратических отклонений.** В аналитической практике часто возникает необходимость сравнить воспроизводимость двух методик анализа. Для сопоставления двух средних квадратических отклонений  $S_1$  и  $S_2$  с числом степеней свободы  $f_1$  и  $f_2$  составляют отношение выборочных дисперсий ( $F$ -отношение) с таким условием, чтобы оно было больше единицы:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \text{ (если } S_1 > S_2); F = \frac{S_2^2}{S_1^2} \text{ (если } S_2 > S_1). \quad (1.53)$$

Критерий, позволяющий определить, носит ли различие средних квадратических отклонений  $S_1$  и  $S_2$  только случайный характер или оно обусловлено неравноточностью методов, называют *критерием Фишера* ( $F$ -критерий). Значения  $F_{кр}$ , зависящие от уровня значимости ( $\beta$ ) и числа степеней свободы для обеих выборок  $f_1$  и  $f_2$ , приведены в табл. 4. Расхождение между двумя средними квадратическими отклонениями рассматривается как значимое, если  $F > F_{кр}(\beta, f_1, f_2)$  ( $f_1$  соответствует выборке с большей дисперсией). В противном случае результаты обеих выборок можно считать равноточными.

**Сравнение средних результатов.** Для сравнения двух средних результатов  $x_1$  и  $x_2$ , полученных в двух сериях с числом измерений  $n_1$  и  $n_2$ , составляют следующее соотношение, называемое  $t$ -критерием

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{1,2}} = \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}, \quad (1.54)$$

$$\text{где } S_{1,2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{1,i} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^n (x_{2,i} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{f}};$$

$f = (n_1 + n_2 - 2)$  — число степеней свободы объединенной выборки.

Выборочные средние  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  считают совпадающими в пределах случайной погрешности, если при заданной доверительной вероятности  $P$  значение  $t$ -критерия (1.54) не превышает табличного  $t(P, f)$  (табл. 2). Если же и сравнение дисперсий этих выборок с помощью  $F$ -критерия (1.53) показывает их однородность, то можно считать, что обе выборки принадлежат одной генеральной совокупности. Это дает возможность уточнения  $\bar{x}$  и  $S_{\bar{x}}$  за счет увеличения числа степеней свободы объединенной

Таблица 4. Критерий Фишера для уровней значимости  $\alpha = 0,05$  (вертикальные строки) и  $\beta = 0,01$  (горизонтальные строки)  
Число степеней свободы большей дисперсии  $f_1$

$f_2$	$f_1$												
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	16	20	24	50
1	161 4050 18,5	200 5000 19,0	216 5400 19,2	225 5630 19,3	230 5760 19,3	234 5860 19,3	242 5980 19,4	246 6060 19,4	244 6170 19,4	246 6170 19,4	248 6210 19,4	249 6230 19,5	254 6300 19,5
2	98 240 10,1	99 240 10,1	99 240 10,1	99 240 10,1	99 240 10,1	99 240 10,1	99 240 10,1	99 240 10,1	99 240 10,1	99 240 10,1	99 240 10,1	99 240 10,1	100 240 10,1
3	34 77 10,1	31 69 9,6	30 65 9,3	29 64 9,1	28 63 9,0	28 62 8,9	28 60 8,8	28 60 8,8	27 59 8,7	27 58 8,7	27 58 8,7	27 58 8,7	26 57 8,6
4	21 58 10,1	18 58 9,6	16 54 9,3	16 52 9,1	15 51 9,0	15 50 8,9	14 48 8,8	14 47 8,8	14 46 8,7	14 46 8,7	14 46 8,7	13 45 8,6	13 44 8,6
5	16 53 10,1	13 53 9,6	12 51 9,3	12 50 9,1	11 49 9,0	11 48 8,9	10 46 8,8	10 45 8,8	9 44 8,7	9 43 8,7	9 42 8,7	9 41 8,6	9 40 8,6
6	13 50 10,1	10 50 9,6	9 48 9,3	9 47 9,1	8 46 9,0	8 45 8,9	8 44 8,8	8 43 8,8	7 42 8,7	7 41 8,7	7 40 8,7	7 39 8,6	7 38 8,6
7	12 48 10,1	9 47 9,6	8 46 9,3	8 45 9,1	7 44 9,0	7 43 8,9	7 42 8,8	7 41 8,8	6 40 8,7	6 39 8,7	6 38 8,7	6 37 8,6	6 36 8,6
8	11 46 10,1	8 46 9,6	7 45 9,3	7 44 9,1	6 44 9,0	6 43 8,9	6 42 8,8	6 41 8,8	5 40 8,7	5 39 8,7	5 38 8,7	5 37 8,6	5 36 8,6
9	10 45 10,1	7 45 9,6	6 44 9,3	6 43 9,1	5 43 9,0	5 42 8,9	5 41 8,8	5 40 8,8	4 40 8,7	4 39 8,7	4 38 8,7	4 37 8,6	4 36 8,6
10	9 44 10,1	6 44 9,6	5 43 9,3	5 42 9,1	4 42 9,0	4 41 8,9	4 40 8,8	4 39 8,8	3 40 8,7	3 39 8,7	3 38 8,7	3 37 8,6	3 36 8,6
11	8 43 10,1	5 43 9,6	4 42 9,3	4 41 9,1	3 41 9,0	3 40 8,9	3 39 8,8	3 38 8,8	2 40 8,7	2 39 8,7	2 38 8,7	2 37 8,6	2 36 8,6
12	7 42 10,1	4 42 9,6	3 41 9,3	3 40 9,1	2 41 9,0	2 40 8,9	2 39 8,8	2 38 8,8	1 40 8,7	1 39 8,7	1 38 8,7	1 37 8,6	1 36 8,6
14	6 41 10,1	3 41 9,6	2 40 9,3	2 39 9,1	1 40 9,0	1 39 8,9	1 38 8,8	1 37 8,8	0 40 8,7	0 39 8,7	0 38 8,7	0 37 8,6	0 36 8,6
16	5 40 10,1	2 40 9,6	1 39 9,3	1 38 9,1	0 39 9,0	0 38 8,9	0 37 8,8	0 36 8,8	0 38 8,7	0 37 8,7	0 36 8,7	0 35 8,6	0 34 8,6
20	4 39 10,1	1 39 9,6	0 38 9,3	0 37 9,1	0 37 9,0	0 36 8,9	0 35 8,8	0 34 8,8	0 36 8,7	0 35 8,7	0 34 8,7	0 33 8,6	0 32 8,6

$f_2$	$f_1$												
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	16	20	24	50
30	8,1	5,9	4,9	4,4	4,1	3,9	3,6	3,4	3,2	3,1	2,9	2,9	2,6
	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,3	2,2	2,1	2,0	1,9	1,9	1,8
	7,3	5,2	4,3	3,8	3,5	3,3	3,0	3,0	2,8	2,7	2,6	2,5	2,2
40	4,1	3,2	2,8	2,6	2,5	2,3	2,2	2,1	2,0	1,9	1,8	1,8	1,7
	7,3	5,2	4,3	3,8	3,5	3,3	3,0	2,8	2,7	2,5	2,4	2,3	2,1
	4,0	3,2	2,8	2,5	2,4	2,3	2,1	2,0	1,9	1,8	1,8	1,7	1,6
60	7,1	5,0	4,1	3,7	3,3	3,1	2,8	2,6	2,5	2,3	2,2	2,1	1,87

выборки. Целесообразно при этом рассчитывать  $\bar{x}$  и  $S_x$  как средневзвешенные величины:

$$x_{1,2} = \frac{\bar{x}_1 n_1 + \bar{x}_2 n_2}{n_1 + n_2},$$

$$S_{\bar{x}_{1,2}} = S_{1,2} / \sqrt{n_1 + n_2}.$$

Значимое различие выборочных средних ( $t > t(P, f)$ ) свидетельствует о наличии систематической погрешности по крайней мере для одной из выборок. Особый интерес представляет случай, когда для одной из сравниваемых величин дисперсия близка к нулю или во много раз меньше, чем для другой. Такая ситуация возникает, когда сопоставляется результат химического анализа стандартного  $\bar{x}$  образца (эталоны) с паспортным значением  $x_{ст}$  определяемой величины или когда необходимо исследовать отклонение экспериментально найденного результата от теоретически известной величины. В подобных случаях  $t$ -критерий можно рассчитывать как

$$t = \frac{|\bar{x} - x_{ст}|}{S_x} \sqrt{n}.$$

О наличии систематической погрешности ( $\bar{x} - x_{ст}$ ) можно утверждать с вероятностью  $P$ , если  $t > t(P, f)$ . Причем доверительная граница случайного отклонения в данном случае равна доверительной границе  $\bar{x}$ , т. е.

$$\Delta(\bar{x} - x_{ст}) = \Delta \bar{x} = \pm t(P, f) S_x / \sqrt{n}.$$

Если  $t < t(P, f)$ , то систематическая погрешность не превышает уровня случайного разброса результатов анализа.

**Пример.** Методом комплексонометрического титрования определялось содержание железа в железо-аммонийных квасцах: 11,57; 11,58; 11,60; 11,61; 11,63%. Сравнить полученные результаты с теоретическим содержанием железа (11,582%) и определить, дает ли использованный метод анализа систематическую погрешность. Принять  $P=0,95$ .

По уравнению (1.50) находим  $\bar{x}$  и  $S_x$ :

$$\bar{x} = 11,598; S_x^2 = 5,7 \cdot 10^{-4}; S_x = 0,0239.$$

Рассчитываем  $t$ -отношение

$$t = \frac{(11,598 - 11,582) \cdot \sqrt{5}}{0,0239} = 1,5.$$

Сопоставление с табличным значением  $t(P, f) = 2,78$  ( $P=0,95$ ;  $f=4$ ; табл. 2) показывает, что в пределах погрешности метода найденное содержание совпадает

с теоретическим, т. е. систематическая погрешность отсутствует. Доверительный интервал ( $P=0,95$ ) среднего арифметического значения составляет:  $\Delta \bar{x} = 2,78 \cdot 0,0239 / \sqrt{5} = 0,03$ .

### 1.4.3. Оценка погрешностей косвенных измерений

Результаты большинства химико-аналитических определений находятся по косвенным измерениям, т. е. не являются непосредственно измеряемыми величинами, а рассчитываются по различным функциональным зависимостям, в которых аргументами выступают результаты прямых измерений. Для оценки погрешности результата косвенных измерений необходимо знать законы распространения погрешностей. В общем случае приближенная формула переноса погрешностей для функции  $y=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  имеет вид

$$S^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 S^2(x_i). \quad (1.55)$$

Соотношение (1.55) строго справедливо при линейной связи  $y$  и  $x_i$  и имеет приближенный характер для нелинейных функций. В последнем случае уравнение (1.55) работает тем точнее, чем меньше погрешности  $x_i$ . В большинстве случаев точность оценки погрешности удовлетворительна, если  $x_i/S(x_i) > 5$ . Из обобщенного уравнения переноса погрешностей легко выводится ряд частных правил, широко используемых на практике. Так, для суммы (разности) двух случайных величин  $y = x_1 + x_2$  ( $y = x_1 - x_2$ )

$$S(y) = \sqrt{S^2(x_1) + S^2(x_2)}. \quad (1.56)$$

Из (1.56) следует, что в метрологическом отношении неблагоприятна ситуация, когда искомый результат является малой разностью двух больших величин, поскольку это приводит к резкому возрастанию относительной погрешности  $S(y)/y$ . Если  $S(x_1) \approx S(x_2)$ , то

$$\frac{S(y)}{y} = \frac{S_x \sqrt{2}}{x_1 - x_2}.$$

Для функции, определяемой как произведение независимых случайных величин  $y = x_1 x_2$

$$S(y) = \sqrt{x_2^2 S^2(x_1) + x_1^2 S^2(x_2)}.$$



Если  $y = x_1/x_2$ , то

$$S(y) = \sqrt{\frac{S^2(x_1)}{x_2^2} + \frac{S^2(x_2) \cdot x_1^2}{x_2^4}}$$

При невозможности выражения производных в аналитическом виде для их вычисления можно воспользоваться конечно-разностным методом.

**Пример.** Оценить относительную погрешность определения концентрации двухзарядного иона в растворе прямым потенциометрическим методом, если ЭДС электродной системы измеряется с погрешностью  $\pm 0,1 \text{ мВ}$ .

В прямой потенциометрии, как правило, используется сравнительный метод, т. е. параллельно с измерением потенциала индикаторного электрода в анализируемом растворе измеряется потенциал того же электрода в стандартном растворе. Если измерения проведены в одинаковых условиях (термостатирование, применение буферных растворов с высокой и постоянной ионной силой), можно записать:

$$E_x = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_M [M^{2+}]_x + \varphi_d,$$

$$E_{\text{ст}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_M [M^{2+}]_{\text{ст}} + \varphi_d,$$

где  $\gamma_M$  — коэффициент активности;  $\varphi_d$  — диффузионный потенциал.

Для двухзарядного иона при  $20^\circ \text{C}$ :

$$\Delta E = E_x - E_{\text{ст}} \approx 0,03 (\lg [M^{2+}]_x - \lg [M^{2+}]_{\text{ст}}),$$

$$[M^{2+}]_x = 10^{\Delta E/0,03 + \lg [M^{2+}]_{\text{ст}}}.$$

Рассчитываем случайную погрешность разности потенциалов  $E_x - E_{\text{ст}}$ :

$$\Delta(\Delta E) = \sqrt{(\Delta E_x)^2 + (\Delta E_{\text{ст}})^2} = \sqrt{(0,001)^2 \cdot 2} = 0,0014.$$

Погрешностью в  $\lg [M^{2+}]_{\text{ст}}$  можно пренебречь, поскольку  $[M^{2+}]_{\text{ст}}$  обычно известна с высокой точностью.

$$\Delta [M^{2+}]_x = \frac{\partial [M^{2+}]_x}{\partial \Delta E} \Delta(\Delta E) = 10^{(\Delta E/0,03 + \lg [M^{2+}]_{\text{ст}})} \ln 10 \cdot \frac{1}{0,03} \cdot \Delta(\Delta E).$$

Переходя к относительной погрешности, получаем:

$$\frac{\Delta [M^{2+}]_x}{[M^{2+}]_x} = \frac{1}{0,03} \ln 10 \cdot \Delta(\Delta E) = \frac{0,0014}{0,03} \cdot 2,3 \approx 0,1.$$

Таким образом, при постоянном значении погрешности измерения потенциала  $\pm 10^{-3} \text{ В}$  относительная погрешность определения равновесной концентрации  $[M^{2+}]$  составляет 10% и не зависит от абсолютного значения  $[M^{2+}]$ .

Если измеряемые параметры  $x_i$  коррелированы, то для корректной оценки погрешности результатов косвенных измерений необходимо знать помимо  $S_{x_i}$  и коэффициенты корреляции  $\rho_{ij}$ , которые

рассчитываются по уравнению (1.51). Закон переноса погрешностей выражается в этом случае в терминах линейной алгебры:

$$P = \tilde{U} C U, \quad (1.57)$$

где  $C$  — ковариационная матрица вида

$$C = \begin{vmatrix} S_1^2 & S_1 S_2 \rho_{1,2} & \dots & S_1 S_n \rho_{1,n} \\ S_1 S_2 \rho_{1,2} & S_2^2 & \dots & S_2 S_n \rho_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_1 S_n \rho_{1,n} & \dots & \dots & S_n^2 \end{vmatrix},$$

$\sim$  — символ транспонирования.

Результирующая матрица  $P$  имеет аналогичный вид.

$U$  — матрица частных производных

$$U = \begin{vmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \frac{\partial y_2}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial y_m}{\partial x_1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_1}{\partial x_n} & \frac{\partial y_2}{\partial x_n} & \dots & \frac{\partial y_m}{\partial x_n} \end{vmatrix}.$$

Игнорирование корреляции  $x_i$  при высоких значениях  $\rho_{i,j}$  может приводить к существенным просчетам при оценке погрешностей  $y_i$ .

Рассчитываемые величины  $y_i$  могут быть коррелированы, если они определяются из одного массива экспериментальных данных, даже если измеряемые параметры  $x_i$  независимы. Например, при анализе смеси окрашенных веществ, когда содержание компонентов находится путем решения системы линейных уравнений, можно ожидать корреляции конечных результатов, если спектры поглощения индивидуальных компонентов значительно перекрываются. Пример использования выражения (1.57) показан в разделе 1.4.4.

#### 1.4.4. Метод наименьших квадратов

Метод наименьших квадратов (МНК) широко используется при решении различных задач, связанных с обработкой экспериментальных данных. Наиболее важной из них является задача сглаживания экспериментальной зависимости аналитической формулой.

В общем случае суть МНК состоит в следующем. Пусть имеется  $n$  пар соответствующих значений измеряемых величин  $Y$  и  $X$ . Предполагается, что вид функциональной зависимости

между  $Y$  и  $X$  известен  $Y=f(a_0, a_1, a_2, \dots, a_m, X)$ . Кроме того, выдвигается требование значительно меньших погрешностей  $S_x$  по сравнению с  $S_y$ . Необходимо найти набор параметров  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_m$ , наилучшим образом описывающий результаты эксперимента. В соответствии с МНК такими параметрами будут те, совокупность которых обеспечивает минимальное значение суммы квадратов отклонений  $\delta_{y_i}^2$ :

$$\xi = \sum_{i=1}^n \delta_{y_i}^2 = \sum_{i=1}^n [\dot{y}_i - f(a_0, a_1, a_2, \dots, a_m, x_i)]^2.$$

Числовые значения коэффициентов  $a_0, a_1, \dots, a_m$  находятся решением системы уравнений, получаемых из условия равенства нулю частных производных:

$$\frac{\partial \xi}{\partial a_0} = 0; \quad \frac{\partial \xi}{\partial a_1} = 0; \quad \dots \quad \frac{\partial \xi}{\partial a_m} = 0.$$

В аналитической химии МНК часто используют для аппроксимации градуировочных зависимостей вида

$$Y = a + bX. \quad (1.58)$$

Применяя МНК, получаем:

$$\begin{aligned} \xi &= \sum_{i=1}^n \delta^2 y_i = \sum_{i=1}^n (y_i - a - b x_i)^2, \\ \frac{d\xi}{da} &= -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - b x_i) = 0; \quad \frac{d\xi}{db} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - b x_i) x_i = 0, \\ &\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n y_i - an - b \sum_{i=1}^n x_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^n y_i x_i - a \sum_{i=1}^n x_i - b \sum_{i=1}^n x_i^2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.59) \end{aligned}$$

Решая систему линейных (относительно  $a$  и  $b$ ) уравнений (1.59), получаем выражения для расчета коэффициентов  $a$  и  $b$ .

$$\begin{aligned} a &= \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum y_i x_i \sum x_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \\ b &= \frac{n \sum x_i y_i - \sum y_i \sum x_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Для оценок погрешностей коэффициентов  $a$  и  $b$  воспользуемся уравнением переноса погрешностей в матричной форме (1.57), считая, что погрешностями  $S_{x_i}$  можно пренебречь (при выполнении

нии химико-аналитических работ это условие, как правило, выполняется автоматически), а погрешности  $S_{y_i}$  примерно одинаковы (измерения равноточны).

$$C = \begin{vmatrix} S_y^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & S_y^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & S_y^2 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & S_y^2 \end{vmatrix}, \quad U = \begin{vmatrix} \frac{\partial a}{\partial y_1} & \frac{\partial b}{\partial y_1} \\ \vdots & \vdots \\ \frac{\partial a}{\partial y_n} & \frac{\partial b}{\partial y_n} \end{vmatrix}$$

$$\frac{\partial a}{\partial y_1} = \frac{(\sum x_i^2 - x_i \sum x_i) (n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)}{(n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)^2},$$

$$\frac{\partial b}{\partial y_1} = \frac{(n x_i - \sum x_i) (n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)}{(n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)^2}.$$

Выполняя умножение матриц в соответствии с (1.57), получаем результирующую ковариационную матрицу

$$P = \begin{vmatrix} S_y^2 \frac{\sum x_i^2}{z} - \frac{S_y^2 n \sum x_i^2 \sum x_i}{z^2 \sqrt{n \sum x_i^2}} & \\ - \frac{S_y^2 n \sum x_i^2 \sum x_i}{z^2 \sqrt{n \sum x_i^2}} & S_y^2 n \end{vmatrix},$$

где  $z = n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2$ .

Отсюда следует

$$S_a = S_y \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}, \quad (1.61)$$

$$S_b = S_y \sqrt{\frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}, \quad (1.62)$$

$$\rho_{a,b} = - \frac{\sum x_i}{\sqrt{n \sum x_i^2}}. \quad (1.63)$$

Если погрешность  $S_y$ , специально не определялась, то ее можно рассчитать из разброса точек  $y_{изм,i}$  около прямой  $y_{расч,i} = a + bx_i$ ,

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{расч,i} - y_{изм,i})^2}{n-2}}. \quad (1.64)$$

При значительном отличии  $S_y$  для различных  $y_i$  (например, когда абсолютная погрешность пропорциональна измеряемой величине) неравноточность  $y_i$  можно учесть умножением уравнений (1.58) на *статистические веса*:

$$\omega_i = 1/S_{y_i}^2. \quad (1.65)$$

В этом случае расчетные уравнения будут иметь вид:

$$a = \frac{\sum y_i \omega_i \sum x_i^2 \omega_i - \sum y_i x_i \omega_i \sum x_i \omega_i}{\sum x_i^2 \omega_i \sum \omega_i - (\sum x_i \omega_i)^2}, \quad (1.66)$$

$$b = \frac{\sum \omega_i \sum x_i y_i \omega_i - \sum y_i \omega_i \sum x_i \omega_i}{\sum x_i^2 \omega_i \sum \omega_i - (\sum x_i \omega_i)^2}, \quad (1.67)$$

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum \omega_i}{\sum x_i^2 \omega_i \sum \omega_i - (\sum x_i \omega_i)^2}}, \quad (1.68)$$

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 \omega_i}{\sum x_i^2 \omega_i \sum \omega_i - (\sum x_i \omega_i)^2}}, \quad (1.69)$$

$$\rho_{a,b} = -\frac{\sum x_i \omega_i}{\sqrt{\sum \omega_i \sum x_i^2 \omega_i}}. \quad (1.70)$$

Программы для обработки линейных зависимостей по МНК и примеры практического использования уравнений (1.61 — 1.70) приведены в гл. 2.

## Глава 2. ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ НА ПРОГРАММИРУЕМЫХ МИКРОКАЛЬКУЛЯТОРАХ ТИПА «ЭЛЕКТРОНИКА БЗ-34»

### 2.1. ОСОБЕННОСТИ ПРОГРАММИРОВАНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МИКРОКАЛЬКУЛЯТОРОВ

При решении многих расчетных задач аналитической химии, как правило, нет необходимости обращаться к ЭВМ с большим быстродействием и объемом памяти. Часто для этих целей вполне достаточно возможностей программируемых микрокалькуляторов (ПМК). Из выпускаемых промышленностью ПМК в настоящее время наиболее доступны и популярны «Электроника БЗ-34» и ее аналоги «МК-54», «МК-56».

Программы, приведенные в настоящем пособии, написаны в системе команд «Электроника БЗ-34». Они пригодны и для моделей «МК-52», «МК-54», «МК-56», «МК-61», имеющих иные обозначения некоторых клавиш (табл. 5).

Таблица 5. Различия между обозначениями клавиш микрокалькуляторов  
и принятыми в пособии

Выполняемая операция	Электроника БЗ-34	МК-52, МК-54, МК-56, МК-61	В книге
Занесение числа в регистр памяти	П	$P \rightarrow x$	П
Извлечение числа из регистра памяти	ИП	$x \rightarrow P$	ИП
Обмен содержимого регистров X и Y	$\overset{\rightarrow}{XY}$ $\overset{\leftarrow}{}$	$\leftrightarrow$	$\leftrightarrow$
Умножение	x	x	*
Операция кольцевого перемещения в стековых регистрах	FQ	FQ	F,

Программирование на микрокалькуляторах требует решения тех же основных вопросов, что и работа на больших ЭВМ, — рациональное распределение памяти, организация циклических фрагментов, использование подпрограмм, удобство ввода и вывода информации и т. д. Сравнительно ограниченные возможности ПМК (небольшой объем памяти и малое быстродействие) требуют даже более тщательной проработки при выборе алгоритма и составлении программ, чем программирование на алгоритмических языках высокого уровня. Детальное усвоение возможностей ПМК, необходимое для их эффективного использования, приходит лишь при постоянной работе по составлению собственных программ. Этот процесс ускоряется при анализе уже готовых программ.

К настоящему времени найдено множество специальных способов работы с калькуляторами, не предусмотренных заводской инструкцией. Такие сведения публикуются в научно-популярных

журналах («Наука и жизнь», «Химия и жизнь», «Радио», «Юный техник» и др.).

Знание нестандартных приемов программирования особенно важно при работе со сложными алгоритмами, поскольку позволяет оптимально использовать числовую и программную память калькулятора.

## 2.2. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

### 2.2.1. Диаграммы долевого распределения равновесных форм в растворе

Программа 2.1 предназначена для расчета относительного содержания комплексных форм в растворе.

Расчет долей  $\alpha_i = [ML_i]/c_M^0$  ( $i=0, 1, \dots, n$ ) проводится по уравнениям (1.37, 1.38). Одновременно вычисляется функция образования  $\bar{n}$  (среднее координационное число)  $\bar{n} = \sum_{i=1}^n i \alpha_i$  ( $i=0, 1, \dots, n$ ).

Программа 2.1

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		13	+	10	28	ИП 4	64
	F ПРГ		14	П 4	44	29	÷	13
00	ИП 1	61	15	ИП 1	61	30	С/П	50
01	П 0	40	16	П 0	40	31	ИП 0	60
02	8	08	17	8	08	32	*	12
03	+	10	18	+	10	33	+	10
04	П 2	42	19	П 2	42	34	FLO	5Г
05	0	00	20	0	00	35	21	21
06	КИП 2	Г 2	21	ИП 0	60	36	1	01
07	+	10	22	ИП 3	63	37	ИП 4	64
08	ИП 3	63	23	Fln	18	38	÷	13
09	*	12	24	*	12	39	С/П	50
10	FLO	5Г	25	Fe <sup>x</sup>	16		FAVT	
11	06	06	26	КИП 2	Г 2			
12	1	01	27	*	12			

#### Инструкция:

Ввод исходных данных:  $n$  П 1 ( $n$  заносится в регистр 1),  $\beta_1$  П 8  $\beta_2$  П 9  $\beta_3$  П А  $\beta_4$  П В  $\beta_5$  П С  $\beta_6$  П Д [L] П 3.

Расчет: В/О С/П рассчитано:  $\alpha_n$  С/П  $\alpha_{n-1}$  С/П  $\alpha_{n-2} \dots$  С/П  $\alpha_1$  С/П  $\alpha_0 \rightleftharpoons \bar{n}$ ; [L] П 3 В/О С/П  $\alpha_n \dots$

Пример. Рассчитать и построить диаграмму долевого распределения хлоридных комплексов ртути (II) при ионной силе 0,5.

По справочнику находим логарифмы констант устойчивости хлоридных комплексов  $\text{HgCl}_i^{2-i}$  ( $n=4$ )  $\lg \beta_1=6,74$ ;  $\lg \beta_2=13,22$ ;  $\lg \beta_3=14,17$ ;  $\lg \beta_4=15,22$ . Заносим в память программу. Вводим значение  $n=4$  в регистр 1: 4 П1. Вычисляем значения  $\beta_i$  и вводим их в соответствующие регистры памяти:  $6,74 \text{ F10}^x$  (5495409,2) П8  $13,22 \text{ F10}^x$  ( $1,66 \cdot 10^{13}$ ) П9  $14,17 \text{ F10}^x$  ( $1,48 \cdot 10^{14}$ ) ПА  $15,22 \text{ F10}^x$  ( $1,66 \cdot 10^{15}$ ) ПВ. Проводим расчет при различных значениях  $\lg [L]$  с интервалом 0,5:  $7,5 \text{ /-/ F10}^x$  ( $3,16 \cdot 10^{-8}$ ) ПЗ В/О С/П  $\alpha_4=1,39 \cdot 10^{-15}$  С/П  $\alpha_3=3,93 \cdot 10^{-9}$  С/П  $\alpha_2=0,0139$  С/П  $\alpha_1=0,1460$  С/П  $\alpha_0=0,8401 \rightleftharpoons n=0,1739$ ; 1 ВП 7 /-/ ПЗ В/О С/П  $\alpha_4=...$

Результаты расчетов приведены в табл. 6.

Таблица 6. Относительное содержание хлоридных комплексов ртути (II)

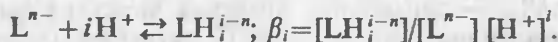
$-\lg [L]$	моль [L], л	$\bar{n}$	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$
7,5	$3,16 \cdot 10^{-8}$	0,1739	0,8401	0,1460	0,0139	—	—
7,0	$1,00 \cdot 10^{-7}$	0,5138	0,5829	0,3203	0,0967	—	—
6,5	$3,16 \cdot 10^{-7}$	1,150	0,2274	0,3952	0,3774	—	—
6,0	$1,00 \cdot 10^{-6}$	1,675	0,0433	0,2380	0,7187	—	—
5,5	$3,16 \cdot 10^{-6}$	1,895	0,0054	0,0949	0,9003	—	—
5,0	$1,00 \cdot 10^{-5}$	1,967	0,0001	0,0320	0,9673	0,0001	—
4,5	$3,16 \cdot 10^{-5}$	1,990	—	0,0140	0,9893	0,0003	—
4,0	$1,00 \cdot 10^{-4}$	1,998	—	0,0033	0,9958	0,0009	—
3,5	$3,16 \cdot 10^{-4}$	2,002	—	0,0010	0,9961	0,0028	—
3,0	$1,00 \cdot 10^{-3}$	2,009	—	0,0003	0,9907	0,0088	0,0001
2,5	$3,16 \cdot 10^{-3}$	2,029	—	0,0001	0,9715	0,0274	0,0010
2,0	$1,00 \cdot 10^{-2}$	2,099	—	—	0,9096	0,0810	0,0091
1,5	$3,16 \cdot 10^{-2}$	2,349	—	—	0,7237	0,2039	0,0724
1,0	$1,00 \cdot 10^{-1}$	3,000	—	—	0,3459	0,3083	0,3459
0,5	$3,16 \cdot 10^{-1}$	3,651	—	—	0,0724	0,2040	0,7237

Правильность расчетов легко проверить, вычисляя

$$\alpha_0 + \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1.$$

Как видно из рис. 6, особенностью комплексообразования в системе  $\text{Hg}^{2+} - \text{Cl}^-$  является широкая область практически монопольного существования в растворе соединения  $\text{HgCl}_2$ . Это обстоятельство используется на практике в меркуриметрическом титровании.

В случае многоосновных кислот (оснований) для расчета диаграммы распределения по программе 2.1 используют константы равновесия реакций



Константы протонирования  $\beta_i$  связаны с константами диссоци-



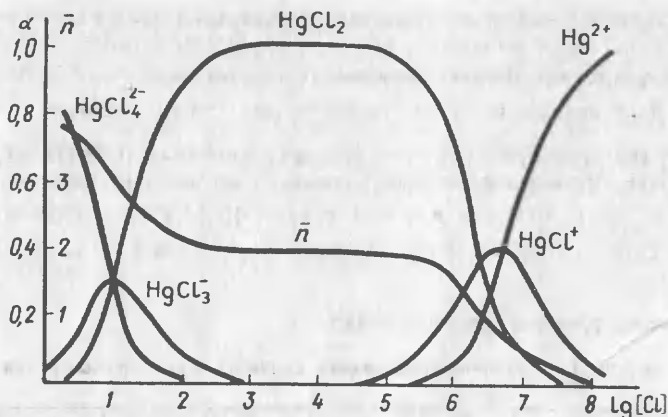


Рис. 6. Диаграмма долевого распределения в системе  $\text{Hg}^{2+} - \text{Cl}^-$

ации кислот (которые обычно приводятся в справочной литературе) соотношением

$$\lg \beta_i = \sum_{j=0}^{i-1} pK_{n-j}$$

или

$$\lg \beta_i = \lg \beta_{i-1} + pK_{n+1-i}$$

где  $pK$  — показатели ступенчатых констант диссоциации кислоты.

Например, для этилендиаминтетрауксусной кислоты  $pK_1=2,00$ ;  $pK_2=2,67$ ;  $pK_3=6,16$ ;  $pK_4=10,26$  (термодинамические константы,  $I=0$ ). Тогда  $\lg \beta_1=10,26$ ;  $\lg \beta_2=10,26+6,16=16,42$ ;  $\lg \beta_3=16,42+2,67=19,09$ ;  $\lg \beta_4=19,09+2,00=21,09$ .

Если заданы константы диссоциации оснований, то предварительно рассчитывают константы диссоциации сопряженных кислот. Для раствора этилендиамина (en)

$$pK_1 = pK_{\text{enH}_2} = pK_{\text{H}_2\text{O}} - pK_{2,\text{en}}^b = 14,00 - 7,01 = 6,99,$$

$$pK_2 = pK_{\text{enH}} = pK_{\text{H}_2\text{O}} - pK_{1,\text{en}}^b = 14,00 - 3,92 = 10,08,$$

$$\lg \beta_1 = 10,08; \lg \beta_2 = 10,08 + 6,99 = 17,07,$$

где  $pK_{1,\text{en}}^b$ ;  $pK_{2,\text{en}}^b$  — справочные значения констант основной диссоциации этилендиамина по I и II ступеням соответственно. Значения  $\lg \beta_i$  — исходные данные для расчетов по программе 2.1.

## 2.2.2. Расчет равновесных концентраций при заданных общих концентрациях комплексообразователя и лиганда

**Программа 2.2.1.** предназначена для расчета равновесий в растворах комплексных соединений средней устойчивости.

В основе программы лежит уравнение метода простых итераций

$$[L]_{j+1} = c_L^0 / \left( 1 + \frac{c_M^0 \sum_{i=1}^n i \beta_i [L]_j^{i-1}}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]_j^i} \right),$$

где  $[L]_{j+1}$ ,  $[L]_j$  — равновесная концентрация лиганда для двух последовательных итераций. Начальное приближение  $[L]_0$  можно оценить следующим образом. Если  $c_L^0 > c_M^0$ , то

$$[L]_0 = c_L^0 - i c_M^0,$$

где  $i$  — максимальное целое положительное число ( $i \leq n$ ), дающее положительное значение  $[L]_0$ .

При условии  $c_M^0 > c_L^0$

$$[L]_0 = c_L^0 / (c_M^0 - c_L^0) \beta_1,$$

где  $c_M^0$ ,  $c_L^0$  — заданные общие концентрации комплексообразователя и лиганда;  $\beta_i$  — общие константы устойчивости комплексных частиц.

Итерационный процесс прекращается при условии

$$|[L]_{j+1} - [L]_j| / [L]_{j+1} \leq \varepsilon,$$

где  $\varepsilon$  — заданная относительная погрешность вычислений.

В большинстве случаев можно принять  $\varepsilon = 0,0001$  (0,01%), а для ориентировочных расчетов  $\varepsilon = 0,001$ . При увеличении  $\beta_i$  скорость сходимости итерационной процедуры уменьшается.

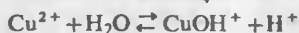
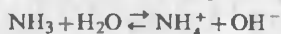
**Инструкция.** Ввод исходных данных автоматизирован. Максимальное значение  $n = 6$ . При  $n = 6$  заняты все адресуемые регистры памяти. Если  $n < 6$ , свободно соответствующее число адресуемых регистров с последними номерами, начиная с RG.Д. Исходная и текущая информация распределена по регистрам следующим образом:  $n$  — RG.1,  $\varepsilon$  — RG.7,  $c_M^0$  — RG.5,  $c_L^0$  — RG.6,  $[L]$  — RG.3,  $\beta_1$  — RG.8,  $\beta_2$  — RG.9,  $\beta_3$  — RG.A, ...,  $\beta_6$  — RG.Д. Регистры 0, 2, 4 — оперативные. В регистре RG.4 по окончании расчета находится  $(1 + \sum \beta_i [L]^i)$ .

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		23	ИП 3	63	48	÷	13
	F ПРГ		24	*	12	49	ИП 7	67
00	П 5	45	25	FLO	5Г	50	—	11
01	С/П	50	26	12	12	51	Fx < 0	5С
02	П 6	46	27	ИП 5	65	52	05	05
03	С/П	50	28	*	12	53	ИП 3	63
04	П 3	43	29	ИП 4	64	54	С/П	50
05	ИП 1	61	30	1	01	55	КБП 0	80
06	ПО	40	31	+	10	56	П 7	47
07	8	08	32	П 4	44	57	С/П	50
08	+	10	33	÷	13	58	П 1	41
09	П 2	42	34	ИП 3	63	59	П 0	40
10	0	00	35	÷	13	60	7	07
11	П 4	44	36	1	01	61	П 6	46
12	ИП 0	60	37	+	10	62	С/П	50
13	КИП 2	Г 2	38	ИП 6	66	63	F 10°	15
14	*	12	39	↔	14	64	КП 6	L 6
15	FV <sub>x</sub>	0	40	÷	13	65	FLO	5Г
16	ИП 4	64	41	ИП 3	63	66	62	62
17	+	10	42	↔	14	67	С/П	50
18	ИП 3	63	43	П 3	43	68	КБП 0	80
19	*	12	44	—	11		F АВТ	
20	П 4	44	45	F x <sup>2</sup>	22			
21	F,	25	46	F√	21			
22	+	10	47	ИП 3	63			

**Расчет:** БП 56 ε С/П n С/П lg β<sub>1</sub> С/П lg β<sub>2</sub> С/П...lg β<sub>n</sub> С/П c<sub>м</sub><sup>°</sup> С/П c<sub>л</sub><sup>°</sup> С/П [L]<sub>0</sub> С/П результат: [L]; c<sub>м</sub><sup>°</sup> С/П c<sub>л</sub><sup>°</sup> С/П результат: [L]. Если β<sub>i</sub> и ε уже записаны в регистры памяти, то расчет можно начинать с нулевого адреса: В/О c<sub>м</sub><sup>°</sup> С/П c<sub>л</sub><sup>°</sup> С/П [L]<sub>0</sub> С/П... При необходимости итерационный процесс можно прервать командой С/П и проконтролировать текущее значение [L] (ИП 3). Для продолжения расчета выполняют команды: БП 0 5 С/П.

**Тест:** БП 56 0,01 С/П 3 С/П 1 С/П 2 С/П 3 С/П 1 С/П 1 С/П 0,02 С/П результат: 0,061997. Время счета около 45 с.

**Пример.** Рассчитать равновесную концентрацию [Cu<sup>2+</sup>] в аммиачном буферном растворе (c<sub>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></sub> = 2,0 моль/л, c<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 0,2 моль/л), если концентрация нитрата меди составляла c<sub>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub> = 0,01 моль/л. По справочным данным логарифмы констант образования аммиачных комплексов меди равны: lg β<sub>1</sub> = 4,075, lg β<sub>2</sub> = 7,53, lg β<sub>3</sub> = 10,34, lg β<sub>4</sub> = 12,41 (I = 2,0). При высокой концентрации соли аммония и аммиака (относительно Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) с побочными реакциями



можно не считаться, так как они практически нацело сдвинуты влево.

Принимаем  $\varepsilon = 0,0001$ ,  $[\text{NH}_3]_0 = (0,2 - 4 \cdot 0,01) = 0,16$  моль/л. Вводим в память калькулятора программу 2.2.2.1, а затем необходимые исходные данные: БП 56 0,0001 С/П 4 С/П 4,075 С/П 7,53 С/П 10,34 С/П 12,41 С/П 0,01 С/П 0,2 С/П 1 ВП 4/-/ С/П результат:  $[\text{NH}_3] = 0,1605$  моль/л (время счета  $\sim 1,5$  мин). Рассчитываем концентрацию  $[\text{Cu}^{2+}]$  по уравнению  $[\text{Cu}^{2+}] = c_{\text{Cu}} / (1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{NH}_3]^i)$ : ИП 5 ИП 4 результат:  $[\text{Cu}^{2+}] = 5,66 \cdot 10^{-12}$  моль/л.

Для комплексов высокой устойчивости метод не позволяет рассчитать равновесную концентрацию лиганда в силу ограниченности разрядной сетки калькулятора и малой скорости сходимости.

**Програма 2.2.2**, в которой использован метод деления отрезка пополам, позволяет рассчитать равновесия для комплексов с  $\lg \beta_1 \lesssim 10$ . Алгоритм основан на отыскании решения уравнения

$$[\text{L}] - c_{\text{L}} + \frac{c_{\text{M}} \sum_{i=1}^n i \beta_i [\text{L}]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{L}]^i} = 0$$

в заданном интервале равновесной концентрации лиганда. Очередное приближение находится как среднее геометрическое  $[\text{L}]_{j+1} = ([\text{L}]_j [\text{L}]_{j-1})^{1/2}$ . Вычисления прекращаются при выполнении условия

$$\left( \frac{[\text{L}]_{j+1} - [\text{L}]_j}{[\text{L}]_{j+1}} \right)^2 \leq \varepsilon^2$$

Числовое значение  $\varepsilon$  задается исходя из требуемой точности расчета. Начальные приближения  $[\text{L}]_0$  и  $[\text{L}]_1$  определяют границы интервала, на котором функция  $f([\text{L}])$  меняет знак.

**Инструкция.** Исходными данными для расчета являются:  $n$  — максимальное координационное число,  $\varepsilon^2$  — квадрат допустимой относительной погрешности расчета,  $c_{\text{M}}$ ,  $c_{\text{L}}$  — общие концентрации металла и лиганда,  $\lg \beta_i$  — логарифмы констант устойчивости комплексов,  $[\text{L}]_0 \div [\text{L}]_1$  — интервал равновесной концентрации лиганда, в пределах которого заведомо находится искомое значение  $[\text{L}]$ . Начальные приближения  $[\text{L}]_0$  и  $[\text{L}]_1$  задаются так, чтобы  $[\text{L}]_0 < [\text{L}]_1$ . Невыполнение этого условия приводит к прекращению вычислений (появляется сигнал аварийного останова «ERROR»). Для продолжения вычислений заново задается  $[\text{L}]_0$  или  $[\text{L}]_1$ . Выявление неправильного начального приближения

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		28	ИПС	6С	58	ИПО	60
	F ПРГ		29	*	12	59	КИП 1	Г 1
00	ИП 9	69	30	F $\sqrt{\quad}$	21	60	*	12
01	ПП	53	31	С/П	50	61	F B <sub>x</sub>	0
02	51	51	32	ИП 9	69	62	F,	25
03	F <sub>x</sub> ≥ 0	59	33	ИПС	6С	63	+	10
04	07	07	34	*	12	64	ИП 9	69
05	Cx	0Г	35	F $\sqrt{\quad}$	21	65	*	12
06	÷	13	36	П 9	49	66	↑	0Е
07	ИП 9	69	37	ПП	53	67	F,	25
08	ПС	4С	38	51	51	68	F,	25
09	ИПА	6—	39	F <sub>x</sub> < 0	5С	69	+	10
10	П 9	49	40	47	47	70	ИП 9	69
11	ПП	53	41	ИП 9	69	71	*	12
12	51	51	42	ПС	4С	72	↔	14
13	F <sub>x</sub> < 0	5С	43	ИПА	6—	73	FLO	5Г
14	32	32	44	П 9	49	74	58	58
15	Cx	0Г	45	БП	51	75	↔	14
16	÷	13	46	17	17	76	1	01
17	ИП 9	69	47	ИП 9	69	77	+	10
18	ИПС	6С	48	ПА	4—	78	÷	13
19	—	11	49	БП	51	79	ИП 7	67
20	ИП 9	69	50	17	17	80	*	12
21	÷	13	51	ИПД	6Г	81	ИП 9	69
22	F <sub>x</sub> <sup>2</sup>	22	52	П 0	40	82	+	10
23	ИПВ	6L	53	2	02	83	ИП 8	68
24	—	11	54	+	10	84	—	11
25	F <sub>x</sub> < 0	5С	55	П 1	41	85	В/О	52
26	32	32	56	0	00		F АВТ	
27	ИП 9	69	57	↑	0Е			

проводится путем перевода калькулятора в режим программирования командой ПРГ после аварийного останова. Если неправильно задана  $[L]_0$ , то текущий адрес (крайнее справа двузначное число) — 08, если ошибочна  $[L]_1$ , то адрес останова — 18. Исходные данные вводятся «вручную» следующим образом:  $n$  — RG.Д ( $n \leq 5$ ),  $\varepsilon^2$  — RG.В,  $c_M$  — RG.7,  $c_L$  — RG.8,  $\beta_1$  — RG.2,  $\beta_2$  — RG.3,  $\beta_3$  — RG.4,  $\beta_4$  — RG.5,  $\beta_5$  — RG.6,  $[L]_0$  — RG.9,  $[L]_1$  — RG.A.

Регистры RG.0, RG.1, RG.C — оперативные, т. е. используются в процессе вычислений для хранения промежуточных результатов. Расчет: В/О С/П результат:  $[L]$ .

Тест: 2 ПД 0,0001 ИВ 0,1 П 7 0,2 П 8 1 ВП 6 П 2 1 ВП 10 П 3 0,003 П 9 0,0032 ПА В/О С/П результат:  $3,11 \cdot 10^{-3}$  (время счета ~ 2 мин).

Пример. Рассчитать равновесный состав раствора, содержащего 0,1 моль/л  $Al(NO_3)_3$  и 0,3 моль/л NaF.

Справочные значения  $\lg \beta_i$  свидетельствуют о высокой устойчивости фторидных комплексов алюминия и позволяют предположить, что при заданных концентрационных условиях в растворе преобладает комплекс  $\text{AlF}_3$ . Ионная сила раствора создается за счет ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . В соответствии с уравнением (1.5):

$$I = 0,5 (c_{\text{NO}_3^-} (z_{\text{NO}_3^-})^2 + c_{\text{Na}^+} \cdot (z_{\text{Na}^+})^2) = 0,5 \cdot (0,3 \cdot 1 + 0,3 \cdot 1) = 0,3.$$

Числовые значения концентрационных констант устойчивости фторидных комплексов составляют:  $\lg \beta_1 = 6,21$ ;  $\lg \beta_2 = 10,50$ ;  $\lg \beta_3 = 14,05$ ;  $\lg \beta_4 = 16,75$ ;  $\lg \beta_5 = 18,72$ ;  $\lg \beta_6 = 19,78$ . Соотношение ступенчатых констант устойчивости показывает, что при заданных концентрациях иона металла и лиганда концентрация комплекса  $\text{AlF}_6^{3-}$  исчезающе мала. Реакцию его образования при расчете равновесного состава можно не учитывать и считать  $n = 5$ . Принимаем начальные приближения  $[\text{F}]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $[\text{F}]_1 = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**Расчет:** 5 ПД 1 ВП 6 /—/ ПВ 0,1 П7 0,3 П8 6, 21 F  $10^x$  П2 10,50 F  $10^x$  П3 14,05 F  $10^x$  П4 16,75 F  $10^x$  П5 18,72 F  $10^x$  П 6 1 ВП 5 /—/ П9 1 ВП 4 /—/ ПА В/О С/П результат: «ERROR» (время счета 1,5 мин). Сигнал аварийного останова показывает, что неправильно заданы начальные приближения. Определяем текущий адрес: F ПРГ. На индикаторе: 69 13 0 Г 18. Текущий адрес — 18, т. е. неправильно задано значение  $[\text{F}^-]_1 = 1 \cdot 10^{-4}$ . Задаем новый интервал равновесных концентраций лиганда: F АВГ 0,001 ПА 1 ВП 4 /—/ П9. Продолжаем расчет: В/О С/П. Результат:  $[\text{F}^-] = 7,388 \cdot 10^{-4}$  (время счета ~ 10 мин). Для расчета концентрации  $[\text{Al}^{3+}]$  предварительно «вручную» находим  $\sum \beta_i [\text{L}]^i$ , для чего используем соотношение

$$\sum_{i=1}^n \beta_i [\text{L}]^i = [\text{L}] (\beta_1 + [\text{L}] (\beta_2 + \dots [\text{L}] (\beta_n + 0) \dots)).$$

**Расчет:** ИП 6 ИП9 \* ИП5 + ИП9 \* ИП4 + ИП9 \* ИП3 + ИП9 \* ИП2 + ИП9 \* Результат: 81615.

Продолжаем вычисление  $[\text{Al}^{3+}]$  по уравнению  $[\text{M}] = c_{\text{M}}^0 / (1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{L}]^i)$  1 + ИП7  $\div$ . Результат:  $[\text{Al}^{3+}] = 1,225 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Заносим найденное значение в RG.A командой ПА. Рассчитываем концентрации комплексных форм  $[\text{AlF}] = \beta_1 [\text{Al}^{3+}] [\text{F}^-]^1$ : ИП 2 ИПА \* ИП9 \*;  $[\text{AlF}_2^+] = 1,47 \cdot 10^{-3}$  моль/л; ИП3 ИПА \* ИП9 Fx<sup>2</sup> \*;  $[\text{AlF}_2^-] = 2,11 \cdot 10^{-2}$ ; ИП 4 ИПА \* ИП9 Fx<sup>2</sup> \* ИП9 \*;  $[\text{AlF}_3] = 5,54 \cdot 10^{-2}$  моль/л;

ИП5 ИПА \* ИП9 Fx<sup>2</sup> Fx<sup>2</sup> \*;  $[\text{AlF}_4^-] = 2,05 \cdot 10^{-2}$  моль/л;

ИП6 ИПА \* ИП9 Fx<sup>2</sup> Fx<sup>2</sup> \* ИП9 \*;  $[\text{AlF}_5^{2-}] = 1,42 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Правильность расчета проверяем по уравнению материального баланса:

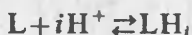
$c_{\text{Al}}^0 = [\text{Al}^{3+}] + \sum_{i=1}^5 [\text{AlF}_i] = 1,225 \cdot 10^{-6} + 1,47 \cdot 10^{-3} + 2,11 \cdot 10^{-2} + 5,54 \cdot 10^{-2} + 2,05 \times 10^{-2} + 1,42 \cdot 10^{-3} = 0,0999$ , что соответствует заданному значению  $c_{\text{Al}}^0$  с относительной погрешностью не более 0,1%.

### 2.2.3. Расчет кислотно-основных равновесий

**Программа 2.3.** Программа основана на решении уравнения

$$c_{\text{H}^+}^0 + c_{\text{OH}^-}^0 = [\text{H}^+] + \frac{c_{\text{L}}^0 \sum_{i=1}^n i \beta_i [\text{H}^+]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{H}^+]^i} - \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]},$$

где  $c_{H^+}$ ,  $c_{OH^-}$ ,  $c_L$  — общие концентрации сильной кислоты, сильного основания и депротонированной формы многоосновной слабой кислоты;  $[H^+]$  — равновесная концентрация ионов водорода;  $K_{H_2O}$  — ионное произведение воды;  $\beta_i$  — константы протонирования частицы L, отвечающие реакциям:



Ввиду сложного характера решаемого уравнения итерационные методы с высокой скоростью сходимости (Ньютона — Рафсона, секущих) требуют длительного анализа при выборе начальных приближений и не гарантируют надежной работы алгоритма. В программе использован метод деления отрезка пополам (логарифмическая форма), хотя требующий большого времени счета, но имеющий гарантированную сходимость, если определен интервал концентраций  $[H^+]$ , на котором функция

$$f([H^+]) = [H^+]^2 - (c_{H^+} - c_{OH^-})[H^+] + \frac{c_L \sum i \beta_i [H^+]^{i+1}}{1 + \sum \beta_i [H^+]^i} - K_{H_2O}$$

меняет знак. Итерационный процесс прекращается при условии

$$\left( \frac{[H^+]_{j+1} - [H^+]_j}{[H^+]_{j+1}} \right)^2 < \varepsilon^2,$$

где  $j$  — номер итерации.

Числовое значение  $\varepsilon$  определяется необходимой точностью расчета.

**Инструкция.** Исходные данные вводятся «вручную» в соответствующие регистры памяти:  $n$  — RG.Д ( $n \leq 4$ ),  $\varepsilon^2$  — RG.B,  $c_L$  — RG.7,  $(c_{H^+} - c_{OH^-})$  — RG.8,  $\beta_1$  — RG.2,  $\beta_2$  — RG.3,  $\beta_3$  — RG.4,  $\beta_4$  — RG.5,  $K_{H_2O}$  — RG.6,  $[H^+]_0$  — RG.9,  $[H^+]_1$  — RG.A.

Обязательно условие  $[H^+]_0 < [H^+]_1$ . При этом  $f([H^+]) < 0$ . Расчет начинается с проверки этих условий. Если они не выполняются (т. е. неправильно заданы границы интервала концентраций  $[H^+]$ , внутри которого находится решение), то вычисления прекращаются и на индикаторе высвечивается «ERROR». Необходимо заново задать  $[H^+]_0$  и  $[H^+]_1$  и продолжить расчет с нулевого адреса (В/О С/П). Какой из концов интервала задан неверно, можно определить командой FПРГ после аварийного останова. Если при этом высвечивается адрес (крайнее справа двузначное число): 0,8, то неверным является  $[H^+]_0$ . Неверно заданное значение  $[H^+]_1$  приводит к останову по адресу 18.

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		30	$F\sqrt{\quad}$	21	62	F,	25
	F ПРГ		31	C/П	50	63	+	10
00	ИП 9	69	32	ИП 9	69	64	ИП 9	69
01	ПП	53	33	ИПС	6С	65	*	12
02	51	51	34	*	12	66	$\uparrow$	0Е
03	$Fx \geq 0$	59	35	$F\sqrt{\quad}$	21	67	F,	25
04	07	07	36	П 9	49	68	F,	25
05	Cx	0Г	37	ПП	53	69	+	10
06	÷	13	38	51	51	70	ИП 9	69
07	ИП 9	69	39	$Fx < 0$	5С	71	*	12
08	ПС	4С	40	47	47	72	$\rightleftarrows$	14
09	ИПА	6—	41	ИП 9	69	73	FLO	5Г
10	П 9	49	42	ПС	4С	74	58	58
11	ПП	53	43	ИПА	6—	75	$\rightleftarrows$	14
12	51	51	44	П 9	49	76	1	01
13	$Fx < 0$	5С	45	БП	51	77	+	10
14	32	32	46	17	17	78	÷	13
15	Cx	0Г	47	ИП 9	69	79	ИП 9	69
16	÷	13	48	ПА	4—	80	*	12
17	ИП 9	69	49	БП	51	81	ИП 7	67
18	ИПС	6С	50	17	17	82	*	12
19	—	11	51	ИПД	6Г	83	ИП 9	69
20	ИП 9	69	52	П 0	40	84	ИП 8	68
21	÷	13	53	2	02	85	—	11
22	$Fx^2$	22	54	+	10	86	ИП 9	69
23	ИПВ	6L	55	П 1	41	87	*	12
24	—	11	56	0	00	88	+	10
25	$Fx < 0$	5С	57	$\uparrow$	0Е	89	ИП 6	66
26	32	32	58	ИП 0	60	90	—	11
27	ИП 9	69	59	КИП 1	Г 1	91	В/О	52
28	ИПС	6С	60	*	12		FABT	
29	*	12	61	FВx	0			

Расчет: В/О C/П результат:  $[H^+]$ .

Тест: 2 ПД 0,0001 ПВ 0,1 П7 0,2 П8 10000 П2 100000 П3 1 ВП 14 /—/ П6 0,06 П9 0,06 ЗПА В/О C/П результат:  $6,205 \cdot 10^{-2}$  (время счета ~ 2 мин).

Пример. Рассчитать рН растворов щавелевой кислоты, аммиака и дигидрофосфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л (коэффициент активности принять равным 1).

Щавелевая кислота  $H_2C_2O_4$  является двухосновной. Справочные значения:  $pK_1 = 1,25$ ,  $pK_2 = 4,27$ ,  $\lg \beta_1^* = pK_2 = 4,27$ ;  $\lg \beta_2^* = pK_2 + pK_1 = 4,27 + 1,25 = 5,52$ .

Принимаем относительную погрешность  $\varepsilon = 0,001$  (0,1%), что соответствует  $\varepsilon^2 = 10^{-6}$ . Задаем значения  $[H^+]_0 = 0,001$ ;  $[H^+]_1 = 0,2$ . После ввода текста программы заносим исходную информацию в адресуемые регистры: 2 ПД; 1 ВП 6 /—/ ПВ; 0,1 П7; 0,2 П8 4,27 F10<sup>x</sup> П2; 5,52 F10<sup>x</sup> П3; 0,001 П9; 0,2 ПА.

Расчет: В/О C/П результат:  $[H^+] = 5,201 \cdot 10^{-2}$  моль/л (~ 6 мин).

Рассчитываем рН: F lg /—/ результат: рН = 1,28.



**Раствор аммиака.** Сопряженной кислотой является ион  $\text{NH}_4^+$ . Для расчета необходима константа равновесия реакции:  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ , которая определяется из ионного произведения воды и константы основной диссоциации водного раствора аммиака:  $\lg \beta = p K_{\text{H}_2\text{O}} - p K_{\text{NH}_3}^b = 14,000 - 4,755 = 9,245$ .

Исходные данные:  $n=1$ ;  $\lg \beta = 9,245$ ;  $c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} = 0$ .  $[\text{H}^+]_0 = 1 \cdot 10^{-12}$ ;  $[\text{H}^+]_1 = 1 \cdot 10^{-9}$ .

Остальные величины ( $c_{\text{NH}_3}^* = 0,1$ ;  $\varepsilon^2$ ;  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ) уже находятся в соответствующих регистрах памяти и остаются без изменений.

**Расчет:** 1 ПД; 0 П8; 9,245 F 10x П2; 1 ВП 12 /- / П9 1 ВП 9 /- / ПА В/О С/П результат:  $[\text{H}^+] = 7,595 \cdot 10^{-12}$  (время счета ~ 5 мин). F lg /- / 11,12 (pH).

**Дигидрофосфат натрия.** Представляет собой частично нейтрализованный раствор фосфорной кислоты. Справочные данные для показателей констант ступенчатой диссоциации фосфорной кислоты:  $p K_1^* = 2,15$ ;  $p K_2^* = 7,21$ ;  $p K_3^* = 12,00$ . Рассчитываем логарифмы констант равновесия реакций:  $\text{PO}_4^{3-} + i \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_i \text{PO}_4^{i-3}$  ( $i=1, 2, 3$ ):

$$\lg \beta_1^* = 12,0; \lg \beta_2^* = 12,0 + 7,21 = 19,21; \lg \beta_3^* = 19,21 + 2,15 = 21,36.$$

Раствор дигидрофосфата натрия можно получить, добавив к 0,1 М раствору  $\text{Na}_3 \text{PO}_4$  сильную кислоту (например,  $\text{HCl}$ ) таким образом, чтобы  $c_{\text{HCl}} = 0,2$  моль/л, т. е.  $c_{\text{PO}_4^{3-}} = 0,1$  моль/л,  $c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-} = 0,2$  моль/л. Принимаем:  $[\text{H}^+]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ ;  $[\text{H}^+]_1 = 1 \cdot 10^{-4}$ . После ввода исходных данных примерно через 7 мин получаем  $[\text{H}^+] = 2,018 \cdot 10^{-5}$  моль/л pH = 4,70.

## 2.2.4. Расчет начальной концентрации реагента, необходимой для создания заданной концентрации одной равновесной формы в растворе

**Программа 2.4.1.** Расчет общих концентраций компонентов буферной смеси на основе многоосновной кислоты  $\text{H}_q \text{L}$ .

**Расчет** проводится по формулам (1.45) и (1.46). Значения  $c_L^0$  и  $[\text{H}^+]$  задаются, значение  $c_{\text{H}^+}$  рассчитывается. Максимальное значение основности кислоты  $q=4$ . В расчете используются величины  $\text{H}_q \text{L}$   $pK = -\lg K$  и  $p K_{\text{H}_2\text{O}}$ .

**Инструкция.** Значение  $q$  записывается в регистр 2, pH — в регистр 3,  $c_L$  в регистр 4,  $p K_{\text{H}_2\text{O}}$  — в регистр 5. Расчет: В/О С/П  $p K_q$  С/П  $p K_{q-1}$  С/П...  $p K_1$  С/П результат  $c_{\text{H}^+}$  в регистре X. Время счета ~ 1 мин.

**Тест:** 4 П2 5 П3 0,1 П4 14 П5.

В/О С/П 5 С/П 4 С/П 3 С/П 2 С/П результат  $5,726861 \cdot 10^{-2}$  (приведен без округления).

**Примечание:** содержимое регистров 2, 4, 5 после расчета не меняется. При необходимости провести новый расчет с другими значениями pH и  $c_L$  необходимо записать новые значения этих величин в соответствующие регистры и подать команду С/П.

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		23	ПС	4С	48	П 1	41
	F ППГ		24	ПП	53	49	В/О	52
00	ПП	53	25	41	41	50	ИП 2	62
01	41	41	26	ПП	53	51	1	01
02	1	01	27	50	50	52	+	10
03	С/П	50	28	ИПС	6С	53	ПВ	4L
04	F 10 <sup>x</sup>	15	29	*	12	54	0	00
05	*	12	30	ИП 3	63	55	ПД	4Г
06	КП 1	L 1	31	+	10	56	ИПВ	6L
07	FLO	5Г	32	ИП 5	65	57	1	01
08	03	03	33	/- /	0L	58	—	11
09	ИП 3	63	34	F 10 <sup>x</sup>	15	59	F x ≠ 0	57
10	/- /	0L	35	ИП 3	63	60	62	62
11	F 10 <sup>x</sup>	15	36	÷	13	61	ПВ	4L
12	П 3	43	37	—	11	62	ИПД	6L
13	ПП	53	38	С/П	50	63	КИП 6	Г 6
14	41	41	39	БП	51	64	ИПВ	6
15	1	01	40	09	09	65	*	12
16	ПП	53	41	6	06	66	+	10
17	53	53	42	П 6	46	67	ИП 3	63
18	1	01	43	ИП 2	62	68	*	12
19	+	10	44	ПО	40	69	FLO	5Г
20	F 1/x	23	45	+	10	70	55	55
21	ИП 4	64	46	1	01	71	В/О	52
22	*	12	47	+	10		F АВТ	

**Пример 1.** Рассчитать концентрации компонентов буферных растворов с pH 3,0 и 7,0 на основе фосфорной кислоты.

Общая концентрация фосфата составляет  $\dot{c}_{\text{PO}_4^{3-}} = 0,10$  моль/л. Фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  трехосновная ( $q=3$ ). Показатели ступенчатых констант ионизации равны:  $\text{p}K_1=2,15$ ;  $\text{p}K_2=7,21$ ;  $\text{p}K_3=12,00$ ;  $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}}=14,00$ .

Вводим программу 2.4.1.

Расчет при pH 3,0; 3 П2 3 П3 0,1 П4 14 П5 В/О С/П 12,00 С/П 7,21 С/П 2,15 С/П. Результат  $\dot{c}_{\text{H}^+} = 2,13 \cdot 10^{-1}$  моль/л (округлен).

Раствор с pH 3,0 может быть получен смешением растворов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NaOH}$  до концентрации  $\dot{c}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,10$  моль/л и  $\dot{c}_{\text{NaOH}} = 3 \dot{c}_{\text{H}_3\text{PO}_4} - \dot{c}_{\text{H}^+} = 3 \cdot 0,10 - 0,213 = 0,087$  моль/л, или смешением растворов  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{HCl}$  до концентраций  $\dot{c}_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,10$  моль/л и  $\dot{c}_{\text{HCl}} = 0,213$  моль/л, или смешением растворов  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  до концентраций  $\dot{c}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,013$  моль/л и  $\dot{c}_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 0,087$  моль/л.

Расчет при pH 7,0; 7 П3 С/П результат  $\dot{c}_{\text{H}^+} = 0,162$  моль/л (округлен).

Составы растворов:

а)  $\dot{c}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,1$  моль/л;  $\dot{c}_{\text{NaOH}} = 0,138$  моль/л,

б)  $\dot{c}_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,1$  моль/л;  $\dot{c}_{\text{NaOH}} = 0,162$  моль/л,

в)  $\dot{c}_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 0,062$  моль/л;  $\dot{c}_{\text{NaOH}} = 0,038$  моль/л.

Программа 2.4.1 может быть использована и для расчета начальных концентраций компонентов буферного раствора на основе слабого основания  $\text{R}(\text{OH})_n$ . В этом случае вместо pH и  $\dot{c}_1$  нужно вводить  $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pH}$  и  $\dot{c}_R$ , а также показатели

ступенчатых констант ионизации основания. Результатом расчета будет величина  $c_{\text{OH}^-}$  — общая концентрация гидроксида в растворе (за исключением гидроксид-ионов, связанных в молекулы воды).

С помощью программы 2.4.1 легко рассчитать буферную емкость раствора — количество (моль) сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

**Пример 2.** Рассчитать буферную емкость фосфатного буферного раствора с рН 7,0 и общей концентрацией фосфата  $c_{\text{PO}_4^{3-}} = 0,10$  моль/л. Рассчитываем по программе 2.4.1  $c_{\text{H}^+}$  для растворов с рН 6,0; 7,0 и 8,0.

$$\text{pH } 6,0 \quad c_{\text{H}^+}^{\circ} = 0,194 \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH } 7,0 \quad c_{\text{H}^+}^{\circ} = 0,162 \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH } 8,0 \quad c_{\text{H}^+}^{\circ} = 0,114 \text{ моль/л.}$$

Буферные емкости раствора с рН 7,0 по сильной кислоте составляет  $0,194 - 0,162 = 0,032$  моль/л, по щелочи  $0,162 - 0,114 = 0,048$  моль/л.

**Программа 2.4.2.** Расчет общих концентраций компонентов раствора, содержащего  $\text{M}^{z+}$  и  $\text{L}^{q-}$ , обеспечивающих заданную равновесную концентрацию  $\text{M}^{z+}$ .

$\text{L}^{q-}$  — анион слабой многоосновной кислоты  $\text{H}_q\text{L}$ , образующий с катионом  $\text{M}^{z+}$  комплексы состава  $\text{ML}_i$ .

Вначале рассчитывается равновесная концентрация  $[\text{L}]$  путем решения уравнения (1.43) методом подбора. Уравнение (1.43) удобно представить в виде

$$\alpha_{\text{M}} = c_{\text{M}}^{\circ} / [\text{M}] = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [\text{L}]^i,$$

где  $c_{\text{M}}^{\circ}$  и  $[\text{M}]$  заданы;  $\beta_i$  — константы устойчивости комплексов  $\text{ML}_i$ ;  $n$  — координационное число комплекса. Максимальное значение  $n = 6$ .

Затем рассчитываются слагаемые уравнений (1.44) и (1.45) материального баланса по  $c_{\text{L}}^{\circ}$  и  $c_{\text{H}^+}^{\circ}$ :

$$\sum_{i=1}^n i \beta_i [\text{L}]^i; 1 + \sum_{i=1}^q \frac{[\text{H}^+]^i}{\prod_{j=q}^{q-i+1} K_j}; \sum_{i=1}^q i \frac{[\text{H}^+]^i}{\prod_{j=q}^{q-i+1} K_j},$$

где  $K_j$  — ступенчатые константы ионизации  $\text{H}_q\text{L}$ ;  $q$  — основность кислоты (максимальное значение  $q = 6$ ).

Заданные величины  $[\text{M}]$  и  $[\text{H}^+]$  должны удовлетворять условию

$$[\text{M}^{z+}] [\text{OH}^-]^z \leq \text{PR}_{\text{M}(\text{OH})_z^-}$$

Общие концентрации  $c_L^\circ$  и  $c_{H^+}^\circ$  рассчитываются «вручную» по уравнениям (1.44) и (1.45):

$$c_L^\circ = \frac{c_M^\circ}{\alpha_M} \sum_{i=1}^n i \beta_i [L]^i + [L] \left( 1 + \sum_{i=1}^q \frac{[H^+]^i}{\prod_{j=q}^{q-i+1} K_j} \right);$$

$$c_{H^+}^\circ = [H^+] + [L] \sum_{i=1}^q i \frac{[H^+]^i}{\prod_{j=q}^{q-i+1} K_j} - \frac{K_{H_2O}}{[H^+]};$$

*Инструкция:* величины  $\beta_i$  вводятся в расчет в виде  $\lg \beta_i$ , а  $K_j$  — в виде  $p K_j = -\lg K_j$ .

*Расчет [L]:* п П2 [L]<sub>1</sub> ПЗ В/О С/П  $\lg \beta_1$  С/П  $\lg \beta_2$  С/П...  $\lg \beta_n$  С/П результат  $\alpha_{M_1}$ .

[L]<sub>2</sub> С/П результат  $\alpha_{M_2}$  [L]<sub>3</sub> С/П результат  $\alpha_{M_3}$  и т. д. до тех пор, пока  $\alpha_M$  не будет равно заданному значению.

Программа 2.4.2

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		24	45	45	50	1	01
	Ф ПРГ		25	1	01	51	+	10
00	ПП	53	26	С/П	50	52	П 1	41
01	45	45	27	F 10 <sup>x</sup>	15	53	В/О	52
02	С/П	50	28	*	12	54	ИП 2	62
03	F 10 <sup>x</sup>	15	29	КП 1	L 1	55	1	01
04	КП 1	L 1	30	FLO	5 Г	56	+	10
05	FLO	5 Г	31	26	26	57	П 4	44
06	02	02	32	ПП	53	58	0	00
07	ПП	53	33	45	45	59	ПД	4 Г
08	45	45	34	1	01	60	ИП 4	64
09	1	01	35	ПП	53	61	1	01
10	ПП	53	36	57	57	62	—	11
11	57	57	37	1	01	63	F x ≠ 0	57
12	1	01	38	+	10	64	66	66
13	+	10	39	С/П	50	65	П 4	44
14	С/П	50	40	ПП	53	66	ИПД	6 Г
15	ПЗ	43	41	45	45	67	КИП 6	Г 6
16	БП	51	42	ПП	53	68	ИП 4	64
17	07	07	43	54	54	69	*	12
18	ПП	53	44	С/П	50	70	+	10
19	45	45	45	6	06	71	ИП 3	63
20	ПП	53	46	П 6	46	72	*	12
21	54	54	47	ИП 2	62	73	FLO	5 Г
22	С/П	50	48	П 0	40	74	59	59
23	ПП	53	49	+	10	75	В/О	52
							FAVT	

$[L]_1, [L]_2$  и т. д. — значения  $[L]$ , задаваемые в расчет путем подбора. С увеличением  $[L]$  значение  $\alpha_M$  также увеличивается.

Найденное значение  $[L]$  записывается на бумаге. Вводятся команды: БП 18 С/П и результат  $\sum_i i \beta_i [L]^i$  записывается на бумаге. Затем сделать следующий ввод:

q П2  $[H^+]$  ПЗ С/П  $pK_q$  С/П  $pK_{q-1}$  С/П...  $pK_1$  С/П

Результат  $\left(1 + \sum_i \frac{[H^+]^i}{pK_i}\right)$  — записывается на бумаге.

Вводится команда: С/П и результат  $\sum_i \frac{[H^+]^i}{pK_i}$  — записывается на бумаге.

Тест: 6 П2 0,1 ПЗ В/О С/П 1 С/П 2 С/П 3 С/П 4 С/П 5 С/П 6 С/П результат  $\alpha_M = 7$  ( $t \sim 40$  с после ввода  $\lg \beta_6$ ) БП 18 С/П результат  $\sum_i i \beta_i [L]^i = 21$ . 4 П2 0,001 ПЗ С/П 4 С/П 3 С/П 2 С/П

1 С/П результат  $\left(1 + \sum_i \frac{[H^+]^i}{pK_i}\right) = 22,01$  С/П результат  $\sum_i \frac{[H^+]^i}{pK_i} = 33,04$ .

Пример 3. Рассчитать концентрационные условия маскировки  $Fe^{3+}$  раствором оксалата, чтобы предотвратить выпадение осадка гидроксида железа при pH 5,0. Общая концентрация  $Fe^{3+}$  составляет  $c_{Fe}^* = 0,10$  моль/л.

Произведение растворимости гидроксида железа  $ПР_{Fe(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-38}$ . При pH 5,0 равновесная концентрация  $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ ,  $[OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-9}$  моль/л. Для предотвращения выпадения осадка  $Fe(OH)_3$  необходимо, чтобы равновесная концентрация  $Fe^{3+}$  не превышала величины

$$[Fe^{3+}] \leq \frac{ПР_{Fe(OH)_3}}{[OH^-]^3} = \frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{(1,0 \cdot 10^{-9})^3} = 6,3 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Величина  $\alpha_M = \frac{c_{Fe}^*}{[Fe^{3+}]}$  должна быть не менее  $\alpha_M \geq \frac{0,10}{6,3 \cdot 10^{-11}} = 1,6 \cdot 10^9$ . Для расчета задаем  $1,6 \cdot 10^9 \leq \alpha_M \leq 5,0 \cdot 10^9$ .

Оксалат-ион  $C_2O_4^{2-}$  образует с ионами  $Fe^{3+}$  одно- двух- и трехкоординированные комплексы, логарифмы констант устойчивости которых равны:

$$\lg \beta_1 = 9,4, \lg \beta_2 = 16,2, \lg \beta_3 = 20,2.$$

Вводим программу 2.4.2 и методом подбора рассчитываем  $[C_2O_4^{2-}]$ . 3 П2 0,1 ПЗ В/О С/П 9,4 С/П 16,2 С/П 20,2 С/П  $\alpha_M = 1,6 \cdot 10^{17}$  (округленно)

0,001 С/П  $\alpha_M = 1,7 \cdot 10^{11}$  (больше  $\alpha_M$  заданного)

1 ВП 4 / - / С/П  $\alpha_M = 3,2 \cdot 10^9$  (меньше  $\rightarrow \gg -$ )

3 ВП 4 / - / С/П  $\alpha_M = 5,7 \cdot 10^9$  (больше  $\rightarrow \gg -$ )

2,5 ВП 4 / - / С/П  $\alpha_M = 3,5 \cdot 10^9$  (в пределах заданного)

Для дальнейшего расчета берем величины  $[C_2O_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha_M = 3,5 \cdot 10^9$ .

Дальнейший расчет проводим по командам БП 18 С/П  $\Sigma i \beta_i [C_2O_4^{2-}]^i = 9,4 \cdot 10^9$ . Оксалат-ион является анионом двухосновной щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$ , показатели ступенчатых констант ионизации которой равны:

$$pK_1 = 1,25, pK_2 = 4,27.$$

Вводим в память основность кислоты, значение  $[H^+]$  и величины  $pK$  (в порядке  $pK_2, pK_1$ ).

2 П2 1 ВП 5 / - / ПЗ С/П 4,27 С/П 1,25 С/П

$$\left(1 + \Sigma \frac{[H^+]^i}{\Pi K_j}\right) = 1,2 \text{ С/П } \Sigma i \frac{[H^+]^i}{\Pi K_j} = 0,19.$$

Рассчитываем «вручную»  $\dot{c}_{C_2O_4^{2-}}$  и  $\dot{c}_{H^+}$ :

$$\begin{aligned} \dot{c}_{C_2O_4^{2-}} &= \frac{\dot{c}_{Fe}}{\alpha_M} \Sigma i \beta_i [C_2O_4^{2-}]^i + [C_2O_4^{2-}] \left(1 + \Sigma \frac{[H^+]^i}{\Pi K_j}\right) = \\ &= \frac{0,10}{3,5 \cdot 10^9} \cdot 9,4 \cdot 10^9 + 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 1,2 = 0,27 \text{ моль/л;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{c}_{H^+} &= [H^+] + [C_2O_4^{2-}] \Sigma i \frac{[H^+]^i}{\Pi K_j} - \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \\ &= 1,0 \cdot 10^{-5} + 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,19 - \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Результаты расчета показывают, что для предотвращения выпадения осадка гидроксида железа при pH 5 необходимо к раствору соли  $Fe^{3+}$  добавить оксалат натрия. Общие концентрации после смешения должны составлять:  $\dot{c}_{Fe^{3+}} = 0,10$  моль/л и  $\dot{c}_{Na_2C_2O_4} = 0,27$  моль/л.

Вводить сильную кислоту требуется очень немного  $\dot{c}_{H^+} = 5,7 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Например, если вводить сильную кислоту в виде раствора с  $c = 0,10$  моль/л, то на 100 мл раствора, содержащего  $Fe^{3+}$  и  $C_2O_4^{2-}$ , ее потребуется  $\sim 0,06$  мл — 2 капли.

**Пример 4.** Рассчитать концентрационные условия титрования раствора соли  $Zn^{2+}$  раствором трилона Б в среде аммонийного буферного раствора при pH 9,0  $\dot{c}_{Zn^{2+}} = 0,010$  моль/л.

При pH 9,0  $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-9}$ ,  $[OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Для предотвращения выпадения осадка  $Zn(OH)_2$  при добавлении аммонийного буфера необходимо, чтобы равновесная концентрация не превышала величины:

$$[Zn^{2+}] < \frac{Pr_{Zn(OH)_2}}{[OH^-]^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-17}}{(1,0 \cdot 10^{-5})^2} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Понижение  $[Zn^{2+}]$  до требуемой величины достигается связыванием ионов цинка в комплексы  $Zn(NH_3)_i^{2+}$  ( $i=1, 2, 3, 4$ ). Логарифмы констант устойчивости этих комплексов равны:  $\lg \beta_1=2,18$ ;  $\lg \beta_2=4,43$ ;  $\lg \beta_3=6,74$  и  $\lg \beta_4=8,70$ .

Вводим программу 2.4.2 и рассчитываем величину  $[NH_3]$ , которая соответствует значению  $\alpha_M$ , превышающему  $\alpha_M > \frac{c_{Zn}}{[Zn^{2+}]} = \frac{0,010}{1,2 \cdot 10^{-7}} = 0,83 \cdot 10^5$ . Принимаем  $\alpha_M \approx 1,0 \cdot 10^5$ .

4 П2 0,2 ПЗ В/О С/П 2,18 С/П 4,43 С/П 6,74 С/П 8,70 С/П  
 $\alpha_M = 8,5 \cdot 10^5$  (больше заданного).

0,1 С/П  $\alpha_M = 5,6 \cdot 10^4$  (меньше заданного).

0,12 С/П  $\alpha_M = 1,1 \cdot 10^5$  (близко к заданному).

Для дальнейшего расчета берем  $[NH_3] = 0,12$  моль/л и  $\alpha_M = 1,1 \cdot 10^5$ .

БП 18 С/П  $\sum i \beta_i [NH_3]^i = 4,5 \cdot 10^5$ .

Аммиак является слабым основанием,  $pK_{NH_3} = 4,755$ . Сопряженная с ним кислота — ион аммония  $NH_4^+$ . Константа кислотной диссоциации иона аммония  $NH_4^+ = NH_3 + H^+$  равна  $pK_{NH_4^+} = pK_{H_2O} - pK_{NH_3} = 14,0 - 4,755 = 9,2$ . Эту величину следует использовать для дальнейшего расчета. 1 П2 1 ВП 9 / - / ПЗ С/П 9,2 С/П

$$\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{NH_4^+}}\right) = 2,8 \text{ С/П } \frac{[H^+]}{K_{NH_4^+}} = 1,8.$$

Находим  $c_{NH_3}$  и  $c_{H^+}$ .

$$\begin{aligned} c_{NH_3} &= \frac{c_{Zn}}{\alpha_M} \sum i \beta_i [NH_3]^i + [NH_3] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{NH_4^+}}\right) = \\ &= \frac{0,010}{1,1 \cdot 10^5} \cdot 4,5 \cdot 10^5 + 0,12 \cdot 2,8 = 0,38 \text{ моль/л;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{H^+} &= [H^+] + [NH_3] \cdot \frac{[H^+]}{K_{NH_4^+}} - \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \\ &= 1,0 \cdot 10^{-9} + 0,12 \cdot 1,8 - 1,0 \cdot 10^{-14} / 1,0 \cdot 10^{-9} = 0,22 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Следовательно, аммонийный буферный раствор должен содержать 0,38 моль/л аммиака и 0,22 моль/л сильной кислоты (например, HCl). В результате взаимодействия  $NH_3$  и HCl остается  $0,38 - 0,22 = 0,16$  моль/л  $NH_3$  и получается 0,22 моль/л  $NH_4Cl$ . Буферный раствор может быть приготовлен смешением растворов  $NH_3$  и  $NH_4Cl$  до рассчитанных концентраций.

### 2.3. ПРИМЕРЫ СОСТАВЛЕНИЯ ПРОГРАММ ДЛЯ РАСЧЕТА ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ

В аналитической химии важны гетерогенные системы осадок — раствор. Образование или диссоциация малорастворимого соединения нередко сопровождается реакциями кислотно-ос-

новного взаимодействия или комплексообразования. Например, в системе  $Zn^{2+} - H_2O - NH_3$  помимо осаждения гидроксида цинка  $Zn(OH)_2$  образуются аммиачные комплексы  $Zn(NH_3)_i^{2+}$  и продукты основной диссоциации аммиака. В силу сравнительно ограниченных возможностей ПМК разработка универсальных программ, учитывающих все возможные взаимодействия в гетерогенных системах, затруднена. Однако часто на основе общих принципов, изложенных в гл. 1, можно составить программы для строгого расчета равновесного состава какой-либо конкретной химической системы или ряда однотипных систем.

### 2.3.1. Растворимость осадка состава $M_n A_m$

Равновесие в насыщенном растворе полностью диссоциированного малорастворимого соединения



характеризуется произведением растворимости

$$PP = [M]^n [A]^m = (nS)^n \cdot (mS)^m, \quad (2.1)$$

где  $PP$  — концентрационное произведение растворимости (зависит от ионной силы раствора);  $S$  — растворимость осадка, моль/л.

В логарифмической форме уравнение (2.1) имеет вид

$$\lg S = (\lg PP - n \lg n - m \lg m) / (n + m). \quad (2.2)$$

**Программа 3.1** составлена в соответствии с уравнением (2.2) и позволяет рассчитывать растворимость осадка типа  $M_n A_m$  и равновесные концентрации продуктов диссоциации осадка  $[M] = nS$ ,  $[A] = mS$ .

Программа 3.1

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		08	ИПС	6С	18	С/П	50
	F ПРГ		09	F lg	17	19	↑	0Е
00	ПД	4Г	10	ИПС	6С	20	ИПД	6Г
01	ПС	4С	11	*	12	21	*	12
02	/-/	0L	12	—	11	22	С/П	50
03	ИПД	6Г	13	ИПД	6Г	23	F,	25
04	F lg	17	14	ИПС	6С	24	ИПС	6С
05	ИПД	6Г	15	+	10	25	*	12
06	*	12	16	÷	13	26	С/П	50
07	—	11	17	F 10*	15		F АВТ	



**Инструкция.** Исходными данными для расчета являются стехиометрические коэффициенты  $n$  и  $m$  и справочное значение показателя произведения растворимости  $p\text{ПР}$ . Распределение памяти:  $n - \text{RG.D}$ ,  $m - \text{RG.C}$ .

**Расчет:**  $n$  ПП  $m$  ПП  $p\text{ПР}$  С/П результат:  $S$  С/П [М] С/П [А]

**Тест:** 1 ПП 2 ПП 14,398 С/П результат:  $1 \cdot 10^{-5}$  С/П  $1 \cdot 10^{-5}$  С/П  $2 \cdot 10^{-5}$  (округленные значения).

**Пример 1.** Рассчитать растворимость  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и концентрации продуктов диссоциации в растворе.

Поскольку растворимость всех указанных соединений достаточно мала, для расчета можно использовать справочные значения произведения растворимости при нулевой ионной силе:  $p\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 9,75$ ;  $p\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 17,88$ ;  $p\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 28,70$ .

1)  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ ;  $n=1$ ,  $m=1$ .

**Расчет.** В/О 1 ПП 1 ПП 9,75 С/П  $S_{\text{AgCl}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$  С/П;

$[\text{Ag}^+] = 1,33 \cdot 10^{-5}$  С/П;  $[\text{Cl}^-] = 1,33 \cdot 10^{-5}$  моль/л;

2)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ;  $n=1$ ,  $m=2$ .

**Расчет.** В/О 1 ПП 2 ПП 17,88 С/П  $S_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 6,91 \cdot 10^{-7}$ ;

С/П  $[\text{Hg}_2^{2+}] = 6,91 \cdot 10^{-7}$  С/П  $[\text{Cl}^-] = 1,38 \cdot 10^{-6}$  моль/л;

3)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$ ;  $n=3$ ;  $m=2$ .

**Расчет.** В/О 3 ПП 2 ПП 28,70 С/П  $S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 7,13 \cdot 10^{-7}$ ;

С/П  $[\text{Ca}^{2+}] = 2,14 \cdot 10^{-6}$  С/П  $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,43 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Используя аппарат условных констант равновесия (разделы 1.1.3, 2.4.1) и программу 3.1, можно анализировать влияние побочных процессов на растворимость осадка при фиксированных равновесных концентрациях реагента, взаимодействующего с продуктами диссоциации осадка.

**Пример 2.** Проанализировать влияние pH на растворимость фосфата кальция  $p\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 28,70$ .

Анион  $\text{PO}_4^{3-}$ , образующийся при диссоциации фосфата кальция, может вступить в реакции



протекание которых приводит к снижению равновесной концентрации  $\text{PO}_4^{3-}$  и увеличению растворимости  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Степень протонирования иона  $\text{PO}_4^{3-}$  зависит от кислотности среды. При фиксированных значениях pH можно аналогично условным константам устойчивости комплексных соединений ввести условное произведение растворимости

$$\text{ПР}' = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]' = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 \alpha_A^2 = \text{ПР} \alpha_A^2,$$

$$\alpha_A = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]'}{[\text{PO}_4^{3-}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_3 K_2} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_3 K_2 K_1},$$

где  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  — ступенчатые константы диссоциации фосфорной кислоты ( $pK_1 = 2,15$ ;  $pK_2 = 7,21$ ;  $pK_3 = 12,0$ ). Для расчета  $\alpha_A$  при различных значениях pH

можно воспользоваться программой 4.1. Растворимость фосфата кальция рассчитываем по программе 3.1 с использованием рПР':

pH ...	4	8	10	12	14
$\alpha_A$ ...	$1,65 \cdot 10^{11}$	$1,16 \cdot 10^4$	101	2,00	1,01
pПР' ...	6,26	20,57	24,69	28,10	28,69
$S_{Ca_3(PO_4)_2}$	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	$4,52 \cdot 10^{-6}$	$9,40 \cdot 10^{-7}$	$7,17 \cdot 10^{-7}$
моль/л					

Проведенные расчеты показали, что кислотность раствора оказывает очень сильное влияние на растворимость  $Ca_3(PO_4)_2$ . Для растворения фосфата кальция необходимо создавать  $[H^+] \geq 10^{-4}$  моль/л. При  $pH \geq 10$  достигается практически полное осаждение  $Ca_3(PO_4)_2$ . Величина  $S_{Ca_3(PO_4)_2} = 7,13 \cdot 10^{-7}$ , рассчитанная в предыдущем примере, будет относиться только к такому раствору, в котором фосфат-ион полностью депротонирован ( $\alpha_A = 1$ ), что может быть достигнуто созданием сильно щелочной среды  $pH \geq 14$ , например при  $c_{NaOH} \simeq 1$  моль/л.

### 2.3.2. Расчет растворимости осадка $M_n A_m$ при избытке одноименного иона

Для продуктов диссоциации осадка  $M_n A_m$  можно записать два уравнения материального баланса:

$$c_M^0 = [M] + n [M_n A_m];$$

$$c_A^0 = [A] + m [M_n A_m].$$

Чтобы исключить  $[M_n A_m]$ , умножим записанные уравнения на коэффициенты  $m$  и  $n$  соответственно и вычтем из первого уравнения второе

$$m c_M^0 - n c_A^0 = m [M] - n [A].$$

Из выражения для произведения растворимости следует

$$[A] = (ПР/[M]^n)^{1/m},$$

$$m [M] - n (ПР)^{1/m} \cdot [M]^{-n/m} - (m c_M^0 - n c_A^0) = 0. \quad (2.3)$$

В общем случае уравнение (2.3) решается итерационными методами. Воспользуемся методом Ньютона — Раффсона (раздел 1.2). Выражение для производной в данном случае имеет вид:

$$f'([M]) = m + \frac{n^2}{m} (ПР)^{1/m} - [M]^{-(n+m)/m}. \quad (2.4)$$

В программе 3.2 применен итерационный метод с использованием уравнений (2.3) и (2.4).

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		30	ПЗ	43	62	$Fx^2$	22
	F ПРГ		31	ИПС	6С	63	$F\sqrt{\quad}$	21
00	ПВ	4L	32	ИП9	69	64	ИП8	68
01	ПА	4—	33	*	12	65	—	11
02	П9	49	34	ИП5	65	66	$Fx < 0$	5С
03	ИП7	67	35	ИП9	69	67	31	31
04	/—/	0L	36	Fln	18	68	ИП9	69
05	ИПС	6С	37	П2	42	69	С/П	50
06	÷	13	38	*	12	70	ИП1	61
07	$F10^x$	15	39	$Fe^x$	16	71	ИПД	6Г
08	ИПД	6Г	40	ИП6	66	72	÷	13
09	*	12	41	*	12	73	С/П	50
10	П6	46	42	П1	41	74	ИП4	64
11	ИПД	6Г	43	—	11	75	$Fx < 0$	5С
12	ИПС	6С	44	ИП4	64	76	83	83
13	÷	13	45	+	10	77	ИП1	61
14	/—/	0L	46	ИП3	63	78	ИПС	6С
15	П5	45	47	ИП2	62	79	÷	13
16	ИПД	6Г	48	*	12	80	ИПД	6Г
17	ИПА	6—	49	$Fe^x$	16	81	÷	13
18	*	12	50	ИП6	66	82	С/П	50
19	ИПС	6С	51	*	12	83	ИП9	69
20	ИПВ	6L	52	ИП5	65	84	ИПД	6Г
21	*	12	53	*	12	85	÷	13
22	—	11	54	ИПС	6С	86	С/П	50
23	П4	44	55	—	11	87	ПД	4Г
24	ИПД	6Г	56	÷	13	88	ПС	6С
25	ИПС	6С	57	↑	0Е	89	П7	47
26	+	10	58	ИП9	69	90	П8	48
27	ИПС	6С	59	+	10		F АВТ	
28	÷	13	60	П9	49			
29	/—/	0L	61	÷	13			

**Инструкция.** Исходными данными являются стехиометрические коэффициенты  $n$ ,  $m$ , показатель произведения растворимости рПР, требуемая точность расчета равновесного состава  $\varepsilon$  (относительная погрешность [М] в долях единицы), общие концентрации продуктов диссоциации  $c_M$ ,  $c_A$ , начальное приближение  $[M]_0$ .

Ввод данных в необходимые регистры может быть осуществлен автоматически (программным путем) или вручную. При

$[M]_0 \gg [M]$  итерационный процесс может расходиться, приводя к отрицательным значениям  $[M]$ . Вычисление функции  $F \ln$  в этой ситуации приводит к аварийному останову (на индикаторе ERROR). Поэтому, когда нет уверенности, что задаваемое начальное приближение довольно близко к истинному, лучше взять  $[M]_0$  заведомо меньше  $[M]$ . Как частный случай, возможен расчет и при стехиометрическом соотношении концентраций продуктов диссоциации осадка. Распределение памяти:  $n$  — RG.Д,  $m$  — RG.С, рПР — RG.7,  $\varepsilon$  — RG.8,  $c_M$  — RG.В,  $c_A$  — RG.А,  $[M]$  — RG.9, RG.1 — RG.6 — оперативные.

**Расчет.** БП 87  $n$  ПП  $m$  ПП рПР ПП  $\varepsilon$  ПП В/О  $c_M$  ПП  $c_A$  ПП  $[M]_0$  С/П результат:  $[M]$  С/П  $[A]$  С/П  $S$

**Тест:** БП 87 1 ПП 2 ПП 8,1 ПП 0,01 ПП В/О 0,1 ПП 0,3 ПП 7,8 ВП 7 /—/ С/П результат:  $[M] = 7,94 \cdot 10^{-7}$  моль/л; С/П  $[A] = 1,00 \cdot 10^{-1}$  С/П  $S = 7,94 \cdot 10^{-7}$  (время счета  $\sim 40$  с).

**Пример.** Рассчитать равновесные концентрации  $[Ag^+]$  и  $[SO_4^{2-}]$  в растворах с общими концентрациями  $c_{Ag^+} = 0,2$  и  $c_{SO_4^{2-}} = 0,1; 0,11; 0,2$  моль/л (рПР  $Ag_2SO_4 = 4,8$ ).

Принимаем значение  $\varepsilon = 0,001$ , что соответствует относительной погрешности вычислений 0,1%.

**Расчет.** 1)  $c_{Ag^+} = 0,2$  моль/л,  $c_{SO_4^{2-}} = 0,1$  моль/л. БП 87 2 ПП 1 ПП 4,8 ПП 0,001 ПП В/О 0,2 ПП 0,1 ПП 0,01 С/П результат  $[Ag^+] = 3,16 \cdot 10^{-2}$  С/П  $[SO_4^{2-}] = 1,58 \cdot 10^{-2}$  С/П  $S$  (растворимость)  $= 1,58 \cdot 10^{-2}$ .

Для дальнейших вычислений нет необходимости вводить заново  $n, m$ , рПР и  $\varepsilon$ .

2)  $c_{Ag^+} = 0,2$  моль/л,  $c_{SO_4^{2-}} = 0,11$  моль/л.

В/О 0,2 ПП 0,11 ПП 0,01 С/П результат  $[Ag^+] = 2,62 \cdot 10^{-2}$  С/П  $[SO_4^{2-}] = 2,31 \cdot 10^{-2}$  С/П  $S = 1,31 \cdot 10^{-2}$ .

3)  $c_{Ag^+} = 0,2$  моль/л,  $c_{SO_4^{2-}} = 0,2$  моль/л.

В/О 0,2 ПП 0,2 ПП 0,01 С/П  $[Ag^+] = 1,22 \cdot 10^{-2}$  С/П  $[SO_4^{2-}] = 1,06 \cdot 10^{-1}$  С/П  $S = 6,11 \cdot 10^{-3}$ .

Для сокращения времени счета после ввода  $c_M, c_A$  и  $[M]_0$  можно продолжить вычисления с адреса 31 (фрагмент программы с адреса 07 по 30 предназначен для предварительного расчета постоянных величин (ПР)<sup>1/m</sup>,  $n/m$  и др.). Например, В/О 0,2 ПП 0,2 ПП 0,01 ПП БП 31 С/П  $[Ag^+] = 1,22 \cdot 10^{-2}$ ...

## 2.4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ПРОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ

### 2.4.1. Расчет условных констант равновесия

**Программа 4.1.** Коэффициенты побочных реакций  $\alpha_M$  и  $\alpha_Y$  вычисляются по формулам (1.24), (1.27) при заданных  $[L]$  и рН.

В расчете используются логарифмы констант устойчивости комплексов  $\lg \beta_n$  и показатели ступенчатых констант кислотной ионизации комплексона  $pK_q = -\lg K_q$ . Значения  $n$  и  $q \leq 6$ .

**Инструкция:** значение  $n$  записывается в регистр 2,  $[L]$  — в регистр 3,  $q$  — в регистр 4,  $pH$  — в регистр 5.

**Расчет.** В/О С/П  $\lg \beta_1$  С/П  $\lg \beta_2$  С/П...  $\lg \beta_n$  С/П результат  $\alpha_M$  в регистре X С/П  $pK_q$  С/П  $pK_{q-1}$  С/П...  $pK_1$  С/П результат  $\alpha_Y$  в регистре X.

**Тест:** 6 П2 0,1 П3 6 П4 1 П5 В/О С/П 1 С/П 2 С/П 3 С/П 4 С/П 5 С/П 6 С/П результат  $\alpha_M = 7$  С/П 6 С/П 5 С/П 4 С/П 3 С/П 2 С/П 1 С/П результат  $\alpha_Y = 2,101001 \cdot 10^{15}$ .

Время расчета после ввода  $\lg \beta_6$  около 20 с.

**Примечания.** 1. Если требуется рассчитать  $\alpha_M$  и  $\alpha_Y$  при нескольких значениях  $[L]$  и  $pH$ , то в программе по адресам 12, 13, 35 и 36 следует записать команды, указанные в скобках.

#### Программа 4.1

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		29	П3	43
	ПРГ		30	П П	53
00	П П	53	31	37	37
01	37	37	32	П П	53
02	С/П	50	33	46	46
03	F 10*	15	34	С/П	50
04	КП 1	L 1	35	КНОП (БП)*	54 (51)*
05	FLO	5 Г	36	КНОП (26)*	54 (26)*
06	02	02	37	6	06
07	П П	53	38	П 6	46
08	37	37	39	ИП 2	62
09	П П	53	40	П 0	40
10	46	46	41	+	10
11	С/П	50	42	1	01
12	КНОП (БП)*	54 (51)*	43	+	10
13	КНОП (07)*	54 (07)*	44	П 1	41
14	ИП 4	64	45	В/О	52
15	П 2	42	46	0	00
16	П П	53	47	ПД	4 Г
17	37	37	48	КИП 6	Г 6
18	1	01	49	+	10
19	П 6	46	50	ИП 3	63
20	С/П	50	51	*	12
21	F 10*	15	52	FLO	5 Г
22	*	12	53	47	47
23	КП 1	L 1	54	1	01
24	FLO	5 Г	55	+	10
25	19	19	56	В/О	52
26	ИП 5	65		FABT	
27	/- /	0 L			
28	F 10*	15			

\*) В скобках указаны команды модификации программы (см. примечание).

Исправление производится по командам БП 12 F ПРГ БП 07 FABT БП 35 F ПРГ БП 26 FABT.

Расчет проводится по командам:  $n$  П2 [L]<sub>1</sub> ПЗ В/О С/П  $\lg \beta_1$  С/П...  $\lg \beta_n$  С/П результат  $\alpha_{M_1}$  [L]<sub>2</sub> ПЗ С/П результат  $\alpha_{M_2}$ ...[L]<sub>k</sub> ПЗ С/П результат  $\alpha_{M_k}$   $q$  П4 рН<sub>1</sub> П5 БП 14 С/П  $pK_q$  С/П... $pK_1$  С/П результат  $\alpha_{Y_1}$  рН<sub>2</sub> П5 С/П результат  $\alpha_{Y_2}$  и т. д.

2. Если требуется рассчитать только  $\alpha_Y$ , то ввод программы следует начинать с команды, записанной по адресу 14, т. е. БП 14 F ПРГ ИП4 П2 и т. д. Расчет проводится по командам  $q$  П4 рН П5 БП 14 С/П  $pK_q$  С/П... $pK_1$  С/П результат  $\alpha_Y$ .

**Тест модифицированной программы:** 6 П2 0,1 ПЗ В/О С/П 1 С/П 2 С/П 3 С/П 4 С/П 5 С/П 6 С/П  $\alpha_{M_1}=7$  0,01 ПЗ С/П  $\alpha_{M_2}=1,111111$  6 П4 1 П5 БП 14 С/П 6 С/П 5 С/П 4 С/П 3 С/П 2 С/П 1 С/П  $\alpha_{Y_1}=2,101001 \cdot 10^{15}$  2 П5 С/П  $\alpha_{Y_2}=2,201001 \cdot 10^{10}$ .

**Пример.** Рассчитать условную константу равновесия реакции образования этилендиаминтетраацетатного комплекса Рb (II) в ацетатном буферном растворе при  $[CH_3COO^-]=0,1$  моль/л и рН 5.

Рb (II) образует с ацетатом одно-, двух-, трех- и четырехкоординированные комплексы, константы устойчивости которых равны:  $\lg \beta_1=2,68$ ;  $\lg \beta_2=4,08$ ;  $\lg \beta_3=6,48$ ;  $\lg \beta_4=8,58$ . Этилендиаминтетрауксусная кислота  $H_4Y$  является четырехосновной кислотой, показатели ступенчатых констант диссоциации равны:  $pK_1=2,00$ ;  $pK_2=2,67$ ;  $pK_3=6,16$  и  $pK_4=10,26$ .

Вводим программу 4.1 и проводим расчет: 4 П2 0,1 ПЗ 4 П4 5 П5 В/О С/П 2,68 С/П 4,08 С/П 6,48 С/П 8,58 С/П  $\alpha_M=41207,982$  С/П 10,26 С/П 6,16 С/П 2,67 С/П 2,0 С/П  $\alpha_Y=2824554,2$ .

Константа устойчивости этилендиаминтетраацетатного комплекса свинца составляет  $\lg \beta_{PbY}=18,04$ . Условная константа равновесия (1.31) равна:

$$\beta'_{PbY} = \frac{\beta_{PbY}}{\alpha_M \alpha_Y} = \frac{10^{18,04}}{4,12 \cdot 10^4 \cdot 2,82 \cdot 10^6} = 9,44 \cdot 10^6.$$

## 2.4.2. Расчет концентрационных констант равновесия при заданной ионной силе раствора

### Программа 4.2.1. Расчет по уравнению Дэвис (1.6)

Программа 4.2.1

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
00	В/О F ПРГ ИПА	6—	08 09 10	ИПС — *	6С 11 12
01	F $\sqrt{\quad}$	21	11	ИПВ	6L
02	1	01	12	*	12
03	$\uparrow$	14	13	+	10
04	$\uparrow$	10	14	С/П	50
05	$\uparrow$	0	15	БП	51
06	FB <sub>x</sub>	14	16	00	00
07	$\uparrow$	13		F АВТ	

**Инструкция.** Значение  $I$  вводится в регистр А, постоянная 0,505 — в регистр В, произведение  $(0,2 \cdot I)$  — в регистр С. В/О  $\lg K^\circ \uparrow \Delta(\nu Z^2)$  С/П результат  $\lg K_c$  в регистре Х. Содержимое регистров А, В, С сохраняется.

Расчет с другими значениями  $\lg K^\circ$  и  $\Delta(\nu Z^2)$  при том же значении  $I$  производится по командам:  $\lg K^\circ \uparrow \Delta(\nu Z^2)$  С/П.

**Тест:** 0,5 ПА 0,505 ПВ 0,2  $\uparrow$  0,5 \* ПС В/О 1  $\uparrow$  2 С/П результат 1,3173557.

**Пример.** Рассчитать концентрационные константы кислотной и основной диссоциации  $\text{HPO}_4^{2-}$  в 0,1 моль/л водном растворе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Ионная сила раствора равна:

$$I = 0,5 [c_{\text{Na}^+} \cdot (Z_{\text{Na}^+})^2 + c_{\text{HPO}_4^{2-}} \cdot (Z_{\text{HPO}_4^{2-}})^2] = 0,5 [0,2 (1)^2 + 0,1 (-2)^2] = 0,3.$$

Для реакции кислотной диссоциации

$$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \lg K_{a\text{HPO}_4^{2-}} = -12,00;$$

$$\Delta(\nu Z^2) = (Z_{\text{PO}_4^{3-}})^2 + (Z_{\text{H}^+})^2 - (Z_{\text{HPO}_4^{2-}})^2 = (-3)^2 + (+1)^2 - (-2)^2 = 6.$$

Для реакции основной диссоциации  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$

$$\lg K_{b\text{HPO}_4^{2-}} = \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \lg K_{a\text{H}_2\text{PO}_4^-} = -14,00 - (-7,21) = -6,79;$$

$$\Delta(\nu Z^2) = (Z_{\text{H}_2\text{PO}_4^-})^2 + (Z_{\text{OH}^-})^2 - (Z_{\text{HPO}_4^{2-}})^2 = (-1)^2 + (-1)^2 - (-2)^2 = -2.$$

Рассчитываем значение концентрационных констант по программе 4.2.1:

0,3 ПА 0,505 ПВ 0,2  $\uparrow$  0,3 \* ПС.

В/О 12 /- /  $\uparrow$  6 С/П результат  $\lg K_{a\text{HPO}_4^{2-}} = -11,11$ .

6,79 /- /  $\uparrow$  2 /- / С/П результат  $\lg K_{b\text{HPO}_4^{2-}} = -7,09$ .

### Программа 4.2.2. Расчет по уравнению (1.7)

Программа 4.2.2

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		12	ИП 2	62
	Ф ПРГ		13	*	12
00	ИПА	6—	14	ИПД	6Г
01	*	12	15	—	11
02	П 1	41	16	ИПВ	6Л
03	Ф	25	17	*	12
04	ИПС	6С	18	*	12
05	ИПА	6—	19	+	10
06	Ф $\sqrt{\phantom{x}}$	21	20	ИП 1	61
07	П 2	42	21	+	10
08	*	12	22	С/П	50
09	1	01	23	БП	51
10	+	10	24	00	00
11	Ф $1/x$	23		ФАВТ	

**Инструкция:** Значение  $I$  вводится в регистр А; 0,5107 — в регистр В; 1,6 — в регистр С;  $(0,05 \cdot I)$  — в регистр Д. В/О  $\lg \beta^\circ$

↑  $\Delta(vZ^2)$  ↑  $\delta$  С/П результат  $\lg \beta_c$  в регистре X. Содержимое регистров А, В, С сохраняется. Расчет с другими значениями  $\lg \beta^\circ$ ,  $\Delta(vZ^2)$  и  $\delta$  производится по командам  $\lg \beta^\circ$  ↑  $\Delta(vZ^2)$  ↑  $\delta$  С/П  
 Тест: 1,5 ПА 0,5107 ПВ 1,6 ПС 0,05 ↑ 1,5 \* ПД В/О 5 ↑ 4 /-/  
 ↑ 0,05 С/П результат 4,382854. Время счета ~ 10 с.

**Пример.** Рассчитать концентрационные константы устойчивости тиоцианатных комплексов Fe (III) в водном растворе при  $I=2,0$  (табл.7).

Таблица 7. Таблица исходных данных

Реакция	$\lg \beta^\circ$	$\Delta(vZ)^2$	$\delta$
$\text{Fe}^{3+} + \text{NCS}^- = \text{FeNCS}^{2+}$	3,03	$(2)^2 - (3)^2 - (-1)^2 = -6$	0,05
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{NCS}^- = \text{Fe}(\text{NCS})_2^+$	4,33	$(1)^2 - (3)^2 - 2(-1)^2 = -10$	0,10
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{NCS}^- = \text{Fe}(\text{NCS})_3$	4,63	$(0)^2 - (3)^2 - 3(-1)^2 = -12$	0,40
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{NCS}^- = \text{Fe}(\text{NCS})_4^-$	4,53	-12	0,40
$\text{Fe}^{3+} + 5\text{NCS}^- = \text{Fe}(\text{NCS})_5^{2-}$	4,23	-10	0,40
$\text{Fe}^{3+} + 6\text{NCS}^- = \text{Fe}(\text{NCS})_6^{3-}$	3,23	-6	0,40

Рассчитываем значение  $\lg \beta_c$  по программе 4.2.2

2ПА 0,5107 ПВ 1,6 ПС 0,05 ↑ 2 \* ПД

В/О 3,03 ↑ 6 /- / ↑ 0,05 С/П  $\lg \beta_c = 2,11$

4,33 ↑ 10 /- / ↑ 0,1 С/П 2,83

4,63 ↑ 12 /- / ↑ 0,4 С/П 3,39

4,53 ↑ 12 /- / ↑ 0,4 С/П 3,29

4,23 ↑ 10 /- / ↑ 0,4 С/П 3,33

3,23 ↑ 6 /- / ↑ 0,4 С/П 3,01

## 2.5. РАСЧЕТ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

Использование ПМК с целью расчета кривых титрования целесообразно в тех случаях, когда не выполняются ограничения приближенных расчетов в традиционном курсе аналитической химии. Программы, основанные на итерационных методах, позволяют рассчитывать равновесную концентрацию интересующей частицы при заданных общих концентрациях реагентов. Такой подход позволяет учесть разбавление растворов в процессе титрования и сразу определить область скачка титрования, но связан со значительными затратами времени.

Задачу построения кривой титрования проще решить обратным путем. Рассчитывать общую концентрацию и затем объем титранта, который необходимо добавить к раствору определяемого вещества для достижения заданной равновесной концентрации



какой-либо формы в растворе. В этом случае расчет ускоряется, но сложнее выделить область скачка титрования и учесть разбавление раствора. При анализе кривых титрования главной задачей является определение принципиальной возможности данного вида титрования, поэтому чаще всего нет необходимости учитывать влияние ионной силы раствора на константы равновесия реакций.

## 2.5.1. Кислотно-основное титрование

**Пример 1.** Построить кривую титрования 0,1 М раствора янтарной кислоты  $\text{H}_2\text{L}$  0,1 М раствором гидроксида натрия ( $pK_{1,\text{H}_2\text{L}}=4,21$ ;  $pK_{2,\text{H}_2\text{L}}^*=5,63$ ).

Используем программу 2.3.

Расчет проводим с учетом разбавления раствора в процессе титрования. Константы протонирования, необходимые для вычислений, равны:  $\lg \beta_1=5,63$ ;  $\lg \beta_2=5,63+4,21=9,84$ .

Принимаем, что начальный объем раствора янтарной кислоты равен 20 мл. Общие концентрации рассчитываем по уравнениям:

$$c_L^* = c_{L,\text{мх}}^* V_{\text{H}_2\text{L}} / (V_{\text{H}_2\text{L}} + V_{\text{NaOH}}); \quad (2.5)$$

$$c_{\text{H}^+}^* - c_{\text{OH}^-}^* = (c_{\text{H}^+}^* V_{\text{H}_2\text{L}} - c_{\text{OH}^-}^* V_{\text{NaOH}}) / (V_{\text{H}_2\text{L}} + V_{\text{NaOH}}), \quad (2.6)$$

где  $c_{L,\text{мх}}^*=0,1$ ;  $c_{\text{H}^+}^*=0,2$ ;  $c_{\text{OH}^-}^*=0,1$  — по условиям задачи;  $V_{\text{H}_2\text{L}}=20$  мл;  $V_{\text{NaOH}}$  — текущий объем титранта.

Вводим в память калькулятора текст программы 2.3. Заносим исходные данные в адресуемые регистры памяти:

2 ПД 1 ВП 6 /—/ ПВ 5,63 F  $10^x$  П2 9,84 F  $10^x$  ПЗ 1 ВП 14 /—/ П6 ( $n$ ,  $\epsilon^2$ ,  $\lg \beta_1$ ,  $\lg \beta_2$ ,  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ).

1)  $V_{\text{NaOH}}=0$ ;  $c_L^*=0,1$ ;  $c_{\text{H}^+}^* - c_{\text{OH}^-}^*=0,2$ .

Принимаем  $[\text{H}^+]_0=0,001$ ;  $[\text{H}^+]_1=0,01$ .

Расчет. В/О 0,1 П7 0,2 П8 0,001 П9 0,01 ПА С/П

результат:  $[\text{H}^+]=2,447 \cdot 10^{-3}$ ; F lg;  $\lg[\text{H}^+]=-2,61$  ( $\text{pH}=2,61$ ).

2)  $V_{\text{NaOH}}=2$  мл. По уравнениям (2.5), (2.6) вручную рассчитываем  $c_L^*=0,09091$ ;  $c_{\text{H}^+}^* - c_{\text{OH}^-}^*=0,1727$ .

Принимаем  $[\text{H}^+]_0=1 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{H}^+]_1=1 \cdot 10^{-3}$ .

Расчет. В/О 0,0991 П7 0,1727 П8 1 ВП4 /—/ П9 0,001 ПА С/П результат:  $[\text{H}^+]=5,260 \cdot 10^{-4}$ ; F lg /—/  $\text{pH}=3,28$ .

Результаты дальнейших вычислений приведены в табл. 8. На кривой титрования (рис. 7) отсутствует скачок, отвечающий добавлению 1-го эквивалента титранта. Большой скачок на второй ступени показывает возможность титрования янтарной кислоты как с использованием инструментальных методов, так и классических индикаторных.

Таблица 8. Расчет кривой титрования янтарной кислоты

$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	$c_{\text{L}}, \text{моль/л}$	$c_{\text{H}^+} - c_{\text{OH}^-}, \text{моль/л}$	$[\text{H}^+], \text{моль/л}$	pH
0	0,1	0,2	$2,447 \cdot 10^{-3}$	2,61
2	0,09091	0,1727	$5,260 \cdot 10^{-4}$	3,28
10	0,06667	0,1000	$6,790 \cdot 10^{-5}$	4,17
18	0,05263	0,05789	$1,708 \cdot 10^{-5}$	4,77
19,8	0,05025	0,05075	$1,246 \cdot 10^{-5}$	4,91
19,98	0,05003	0,05008	$1,203 \cdot 10^{-5}$	4,92
20,00	0,05000	0,05000	$1,199 \cdot 10^{-5}$	4,92
20,02	0,04998	0,04993	$1,197 \cdot 10^{-5}$	4,92
20,20	0,04975	0,04925	$1,156 \cdot 10^{-5}$	4,94
22	0,04762	0,04286	$8,432 \cdot 10^{-6}$	5,07
30	0,04000	0,02000	$2,120 \cdot 10^{-6}$	5,67
38	0,03448	$3,448 \cdot 10^{-3}$	$2,583 \cdot 10^{-7}$	6,59
39,8	0,03344	$3,344 \cdot 10^{-4}$	$2,361 \cdot 10^{-8}$	7,63
39,98	0,03334	$3,334 \cdot 10^{-5}$	$2,608 \cdot 10^{-9}$	8,58
40,00	0,03333	0	$8,386 \cdot 10^{-10}$	9,08
40,02	0,03332	$-3,332 \cdot 10^{-5}$	$2,683 \cdot 10^{-10}$	9,57
40,2	0,03322	$-3,322 \cdot 10^{-4}$	$3,014 \cdot 10^{-11}$	10,52
42	0,03226	$-3,226 \cdot 10^{-3}$	$3,012 \cdot 10^{-12}$	11,51

**Пример 2.** Построить кривые титрования 0,1 М раствора пирофосфата натрия 1 М раствором HCl и 0,1 М пирофосфорной кислоты 1 М раствором NaOH.

В данном случае для расчета кривой титрования целесообразно использовать программу 2.4.1. Концентрация титранта в 10 раз превышает концентрацию титруемого вещества, поэтому разбавление раствора в процессе титрования незначительно и его можно не учитывать. Справочные значения ступенчатых констант диссоциации пирофосфорной кислоты:  $pK_1^* = 0,91$ ,  $pK_2^* = 2,10$ ,  $pK_3^* = 6,70$ ,  $pK_4^* = 9,32$ . Порядок расчета кривой титрования следующий.

1) Задаем общую концентрацию аниона слабой многоосновной кислоты  $c_{\text{P}_2\text{O}_7^{4-}} = 0,1$  моль/л, которая принимается постоянной в процессе титрования.

2) Вводим текущее значение pH титруемого раствора.

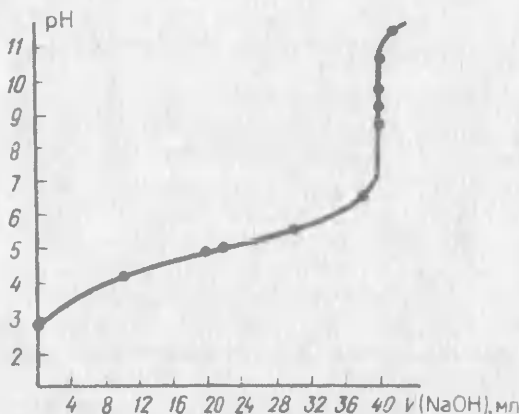


Рис. 7. Кривая титрования 0,1 моль/л раствора янтарной кислоты

3) Расчет по программе дает общую концентрацию ионов водорода  $c_{H^+}$ , которую необходимо создать для достижения заданного pH.

4) Исходя из заданной концентрации рабочего раствора ( $c_{HCl}=1$  моль/л),  $c_{H^+}$  и объема пробы  $V_{P_2O_7}$  рассчитываем объем титранта для данной точки кривой титрования:  $V_{HCl}=c_{H^+} \cdot V_{P_2O_7} / c_{HCl}$ . Например,  $c_{P_2O_7^{4-}}=0,1$ ; pH=11;  $c_{HCl}=1$ ;  $V_{P_2O_7}=10$  мл. После ввода программы и исходных данных (4П2 0,1П4 11П3 14П15) выполняем расчет: В/О С/П9,32 С/П6,70 С/П2,11 С/П0,91 С/П результат:  $c_{H^+}=0,0010$ ;  $10 \cdot 1$ : результат:  $V_{HCl}=0,01$  мл. Для следующей точки pH=10; 10 П3 С/П результат:  $c_{H^+}=0,0172$ ;  $10 \cdot 1$ ;  $V_{HCl}=0,172$  мл.

Результаты последующих вычислений приведены в табл. 9. Отрицательные значения  $c_{H^+}$  и соответственно  $V_{HCl}$  при pH > 11,5 показывают, что для достижения заданных значений pH к раствору  $Na_4P_2O_7$  необходимо добавить не соляную кислоту, а соответствующий объем раствора щелочи такой же исходной концентрации, что и HCl.

Раствор с заданным значением pH можно получить смешением или раствора  $Na_4P_2O_7$  с раствором HCl, или раствора  $Na_4P_2O_7$  с раствором NaOH. Поэтому результаты расчетов по программе 2.4.1 можно использовать и для построения кривой титрования пирофосфорной кислоты гидроксидом натрия. Объем 1 М NaOH, который необходимо добавить к 10 мл 0,1 М  $Na_4P_2O_7$  для достижения необходимого pH, в любой точке кривой титрования рассчитывается как  $V_{NaOH}=4-V_{HCl}$ , где  $V_{HCl}$  — объем 1 М HCl.

Таблица 9. Расчет кривой титрования пирофосфата натрия и пирофосфорной кислоты

pH	$V_{HCl}$ , мл	$V_{NaOH}$ , мл	pH	$V_{HCl}$ , мл	$V_{NaOH}$ , мл
12,0	-0,316	4,316	6,5	1,612	2,388
11,5	-0,025	4,025	6,0	1,834	2,166
11,0	0,010	3,990	5,5	1,941	2,059
10,5	0,059	3,941	5,0	1,982	2,018
10,0	0,172	3,828	4,5	1,998	2,002
9,5	0,399	3,601	4,0	2,012	1,988
9,0	0,661	3,339	3,5	2,041	1,959
8,5	0,884	3,116	3,0	2,123	1,877
8,0	1,002	2,998	2,5	2,329	1,671
7,5	1,122	2,878	2,0	2,720	1,280
7,0	1,330	2,670	1,5	3,320	0,680

Данные для построения кривой титрования пирофосфорной кислоты приведены в табл. 10.

На кривой титрования пирофосфата натрия (рис. 8, кривая 1) имеется один скачок. При титровании пирофосфорной кислоты

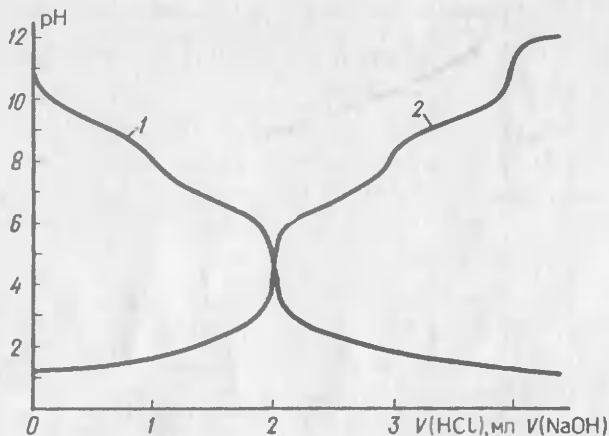


Рис. 8. Кривые титрования: 1 — пирофосфата натрия, 2 — пирофосфорной кислоты

(рис. 8, кривая 2) будут наблюдаться два скачка. И в том и в другом случае наиболее точно фиксируется точка эквивалентности, отвечающая добавлению двух эквивалентов титранта. При визуальном фиксировании конца титрования (с использованием индикатора) погрешность превышает 1%. Для увеличения точности анализа необходимо использовать инструментальные методы. Например, потенциометрическое титрование.

## 2.5.2. Комплексометрическое титрование

Если реакция комплексообразования, используемая для титрования, имеет ступенчатый характер, то при расчете кривых титрования необходимо учитывать концентрацию продуктов ступенчатого комплексообразования.

**Пример.** Построить кривую меркуриметрического титрования раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в координатах  $\text{pCl} - V_{\text{NaCl}}$ .

Меркуриметрический метод основан на образовании устойчивых комплексных соединений состава  $\text{Hg}\Gamma_2$  ( $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CNS}$ ). При титровании возможно протекание реакций типа:



Равновесную концентрацию  $[\text{Cl}^-]$  вычисляем по программе 2.2.2. Справочные значения констант устойчивости хлоридных комплексов ртути (II):  $\lg \beta_1^* = 6,74$ ;  $\lg \beta_2^* = 13,22$ ;  $\lg \beta_3^* = 14,17$ ;  $\lg \beta_4^* = 15,22$ .

Задаем исходные данные:  $c_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = 0,1$  моль/л,  $c_{\text{NaCl}} = 0,1$  моль/л,  $V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = 10$  мл. Для учета разбавления общие концентрации  $c_{\text{Hg}^{2+}}$  и  $c_{\text{Cl}^-}$ , необходимые для вычисления  $[\text{Cl}^-]$  в различные моменты титрования, рассчитываем по уравнениям:

$$c_{\text{Hg}^{2+}} = c_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} / (V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} + V_{\text{NaCl}}),$$

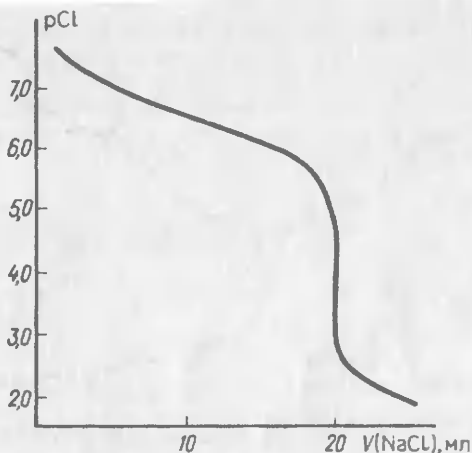


Рис. 9. Кривая титрования нитрата ртути (II) хлоридом натрия

$$c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{NaCl}} V_{\text{NaCl}} / (V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} + V_{\text{NaCl}}).$$

Результаты вычислений приведены в табл. 10, кривая титрования показана на рис. 9.

Для относительной погрешности  $\pm 0,1\%$  скачок титрования составляет 0,2 ед. pCl, для погрешности  $\pm 1\%$  — 1,5 ед. pCl.

Таблица 10. Расчет кривой титрования  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaCl}$

$V_{\text{NaCl}}, \text{мл}$	$c_{\text{Hg}^{2+}}, \text{моль/л}$	$c_{\text{Cl}^-}, \text{моль/л}$	$[\text{Cl}^-], \text{моль/л}$	pCl
1	0,09091	0,009091	$1,811 \cdot 10^{-8}$	7,74
5	0,06667	0,03333	$9,71 \cdot 10^{-8}$	7,01
9	0,05263	0,04768	$2,08 \cdot 10^{-7}$	6,68
10	0,05000	0,05000	$2,45 \cdot 10^{-7}$	6,61
11	0,04762	0,05238	$2,90 \cdot 10^{-7}$	6,54
15	0,04000	0,06000	$6,21 \cdot 10^{-7}$	6,21
18	0,03571	0,06429	$1,65 \cdot 10^{-6}$	5,78
19,8	0,03356	0,06644	$1,59 \cdot 10^{-5}$	4,80
19,98	0,03336	0,06664	$8,00 \cdot 10^{-5}$	4,10
20,00	0,03333	0,06666	$9,21 \cdot 10^{-5}$	4,04
20,02	0,03331	0,06669	$1,23 \cdot 10^{-4}$	3,91
20,20	0,03311	0,06689	$5,31 \cdot 10^{-4}$	3,27
22	0,03125	0,06875	$4,84 \cdot 10^{-3}$	2,32
25	0,02857	0,07143	$1,11 \cdot 10^{-2}$	1,96

### 2.5.3. Осадительное титрование

Использование ПМК для расчета кривых осадительного титрования целесообразно, если образуются осадки сложного состава, обладающие значительной растворимостью.

Пример. Оценить возможность титрования 0,2 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  раствором  $\text{NaI}$  по методу осаждения ( $\text{PIPR}_{\text{PbI}_2} = 8,98$ ) с относительной погрешностью 1%.

Для оценки возможности фиксирования точки эквивалентности проведем расчет только в области эквивалентности. Исходные данные:  $c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0,1$  моль/л;  $c_{\text{NaI}} = 0,2$  моль/л;  $V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 20$  мл. «Вручную» рассчитываем общие концентрации  $c_{\text{Pb}^{2+}}$  и  $c_{\text{I}^-}$  для объемов титранта, отличающихся от  $V_{\text{экв}}$  на  $\pm 1\%$ .

1)  $V_{\text{NaI}} = 19,8$  мл:

$$c_{\text{I}^-} = 0,2 \cdot 19,8 / (20 + 19,8) = 0,0995 \text{ моль/л;}$$

$$c_{\text{Pb}^{2+}} = 0,1 \cdot 20 / (20 + 19,8) = 0,05025 \text{ моль/л.}$$

2)  $V_{\text{NaI}} = 20,2$  мл:

$$c_{\text{Pb}^{2+}} = 0,04975 \text{ моль/л; } c_{\text{I}^-} = 0,1005 \text{ моль/л.}$$

По программе 3.2 с использованием  $c_{\text{Pb}^{2+}}$  и  $c_{\text{I}^-}$  рассчитываем равновесные концентрации  $[\text{Pb}^{2+}]$  и  $[\text{I}^-]$ , а затем и  $\text{pl}$ .

$$V_{\text{NaI}} = 19,8 \text{ мл; } \text{pPb} = 3,00; \text{pl} = 2,99; V_{\text{NaI}} = 20,2 \text{ мл; } \text{pPb} = 3,45; \text{pl} = 2,77.$$

Расчет показывает, что титрование с визуальным фиксированием точки эквивалентности невозможно. Использование потенциометрического метода дает возможность провести титрование с погрешностью  $\pm 1\%$  только при высокой точности измерения  $\text{pl}$ .

## 2.6. ПРОГРАММЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

### 2.6.1. Расчет среднего, дисперсии и среднего квадратического отклонения

Вычисления проводятся в соответствии с уравнениями (1.51) по программе 6.1.

Программа 6.1

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
.	В/О		09	÷	13	20	ИПВ	6L
	F ПРГ		10	ПД	4Г	21	1	01
00	ПО	40	11	С/П	50	22	—	11
01	ПВ	4L	12	0	00	23	÷	13
02	0	00	13	С/П	50	24	С/П	50
03	С/П	50	14	ИПД	6Г	25	F√	21
04	+	10	15	—	11	26	С/П	50
05	FLO	5Г	16	Fx <sup>2</sup>	22	27	ИПВ	6L
06	03	03	17	+	10	28	F√	21
07	ИПВ	6L	18	FLO	5Г	29	÷	13
08	ПО	40	19	13	13	30	С/П	50
							F АВТ	

**Инструкция.** Число измерений не ограничено. Ввод данных через команду С/П. Распределение памяти:  $n$  — RG.B,  $\bar{x}$  — RG.D регистр RG.0 — оперативный.

*Расчет.* В/О  $n$  С/П  $x_1$  С/П  $x_2$  С/П...  $x_n$  С/П  $\bar{x}$  С/П  $x_1$  С/П  $x_2$  С/П...  $x_n$  С/П  $S_x^2$  С/П  $S_x$  С/П  $S_{\bar{x}}$ .

*Тест.*  $n=3$ ;  $x_1=2$ ;  $x_2=3$ ;  $x_3=4$ .

В/О 3 С/П 2 С/П 3 С/П 4 С/П результат:  $\bar{x}=3$  С/П 2 С/П 3 С/П 4 С/П результаты:  $S_x^2=1$  С/П  $S_x=1$  С/П  $S_{\bar{x}}=0,577$ .

*Пример.* Гравиметрический анализ содержания хрома в образце стали дал следующие результаты: 2,042; 2,040; 2,038; 2,041; 2,039%.

По результатам спектрального анализа того же образца найдено: 2,02; 2,04; 2,05; 2,07; 2,08; 2,08%.

Рассчитать среднее содержание хрома и средние квадратические отклонения для использованных методов.

Для гравиметрического анализа получаем:  $\bar{x}=2,040$ ;  $S_x=1,58 \cdot 10^{-4}$ ;  $S_{\bar{x}}=1,07 \cdot 10^{-4}$ . Обработка данных спектрального анализа по программе 6.1 дает результат:  $\bar{x}=2,057$ ;  $S_x=0,0242$ ;  $S_{\bar{x}}=0,0099$ . Более точными являются результаты гравиметрии.

## 2.6.2. Корреляционный анализ

Приводимая ниже программа 6.2 позволяет рассчитать средние значения, коэффициент корреляции и средние квадратические отклонения двух экспериментальных величин  $x$  и  $y$ . Расчет проводится по уравнениям:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i/n; \quad \bar{y} = \sum_{i=1}^n y_i/n;$$

$$S_x = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2 / (n-1)}; \quad S_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\bar{y} - y_i)^2 / (n-1)};$$

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

*Инструкция.* Ввод  $n$ ,  $x_i$ ,  $y_i$  осуществляется командами С/П и  $\uparrow$ . Количество обрабатываемых пар чисел ( $n$ ) не ограничено. Распределение памяти:  $\bar{x}$ —RG.C,  $\bar{y}$ —RG.D RG.9, 8, 7, 6, 5, 4, 0 — оперативные.

*Расчет.* В/О  $n$  С/П  $x_1 \uparrow y_1$  С/П  $x_2 \uparrow y_2$  С/П...  $x_n \uparrow y_n$  С/П результат  $\rho$  С/П  $S_x$  С/П  $S_y$ .

*Тест.*  $x_1=2$   $y_1=2$   $x_2=4$   $y_2=5$   $x_3=6$   $y_3=8$ . В/О 3 С/П 2  $\uparrow$  2 С/П 4  $\uparrow$  5 С/П 6  $\uparrow$  8 С/П результат:  $\bar{x}=4$  С/П результат:  $\bar{y}=5$  С/П 2  $\uparrow$  2 С/П 4  $\uparrow$  5 С/П 6  $\uparrow$  8 С/П результат:  $\rho=1$  С/П  $S_x=2$  С/П  $S_y=3$ .

*Пример.* Определение меди проводилось методом фотометрического титрования трилоном Б. Для титрования брали точно измеренные объемы стандартного раствора таким образом, чтобы количество меди  $q$  изменялось в пределах от 2 до 9 мг. По результатам титрования и известной концентрации меди в стандартном растворе для каждого опыта нашли абсолютную погрешность измерения  $\Delta q$

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		24	÷	13	50	+	10
	ФПРГ		25	ПД	4Г	51	П5	45
00	ПО	40	26	С/П	50	52	FLO	5Г
01	ПВ	4L	27	ИПВ	6L	53	29	29
02	0	00	28	ПО	40	54	ИП6	66
03	ПД	4Г	29	С/П	50	55	ИП7	67
04	ПС	4С	30	ИПД	6Г	56	*	12
05	П7	47	31	—	11	57	F√	21
06	П6	46	32	П9	49	58	÷	13
07	П5	45	33	Ф	25	59	С/П	50
08	С/П	50	34	ИПС	6С	60	ИП7	67
09	ИПД	6Г	35	—	11	61	ИПВ	6L
10	+	10	36	П8	48	62	1	01
11	ПД	4Г	37	Fx <sup>2</sup>	22	63	—	11
12	Ф	25	38	ИП7	67	64	ПО	40
13	ИПС	6С	39	+	10	65	÷	13
14	+	10	40	П7	47	66	F√	21
15	ПС	4С	41	ИП9	69	67	С/П	50
16	FLO	5Г	42	Fx <sup>2</sup>	22	68	ИП6	66
17	08	08	43	ИП6	66	69	ИП0	60
18	ИПВ	6L	44	+	10	70	÷	13
19	÷	13	45	П6	46	71	F√	21
20	ПС	4С	46	ИП9	69	72	С/П	50
21	С/П	50	47	ИП8	68		FABT	
22	ИПД	6Г	48	*	12			
23	ИПВ	6L	49	ИП5	65			

$q$ , мг ... 2,40 3,00 3,00 3,50 3,70 4,40 4,70 4,80  
 $\Delta q$ , мг ... 0,073 0,060 0,074 0,059 0,067 0,051 0,058 0,067  
 $q$ , мг ... 5,50 5,60 6,30 6,60 7,10 7,50 8,50 9,00  
 $\Delta q$ , мг ... 0,060 0,050 0,039 0,052 0,051 0,032 0,042 0,038

Оценить зависимость абсолютной погрешности титрования от количества меди, взятого для анализа, найти уравнение регрессии  $\Delta q$  по  $q$ .

Обработка экспериментальных данных по программе 6.2 дает:  $\bar{q}=5,535$ ;  $\Delta \bar{q}=0,0532$ ;  $\rho(q, \Delta q)=-0,867$ ;  $S_q=2,097$ ;  $S_{\Delta q}=0,0133$ .

Большое отрицательное значение коэффициента корреляции свидетельствует о том, что абсолютная погрешность определения существенно уменьшается с ростом содержания меди в анализируемой пробе. Коэффициент линейной регрессии  $\Delta q$  по  $q$  равен

$$a = \rho \frac{S_x}{S_y} = -0,87 \cdot \frac{0,013}{2,10} = -0,0054.$$

Уравнение регрессии имеет вид

$$y - \bar{y} = a(x - \bar{x}); \Delta q - 0,054 = -0,0054 (q - 5,535).$$

После преобразований получаем

$$\Delta q = 0,083 - 0,0054q.$$

Уравнение регрессии позволяет в данном случае прогнозировать возможную погрешность анализа. Так, при содержании меди в пробе около 2 мг ожидаемая



погрешность составит  $\pm 0,07$  мг (3,5%), для  $q=9$  мг,  $\Delta q=0,034$  мг (0,4%). Проведенная оценка соответствует доверительной вероятности:  $P=0,68$ .

### 2.6.3. Обработка линейных зависимостей по методу наименьших квадратов

Программа 6.3.1 предназначена для расчета коэффициентов линейных уравнений  $y=a+bx$ , их погрешностей и коэффициента корреляции при условии равноточности измеряемых величин. Расчетные уравнения (1.60) — (1.63).

Среднее квадратическое отклонение  $S_y$  вычисляется (после расчета коэффициентов  $a$  и  $b$ ) из разброса экспериментальных точек ( $y_{i, \text{изм}}$ ) около прямой  $y_{i, \text{расч}}=a+bx_i$  по уравнению (1.64).

Программа 6.3.1

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		32	П 5	45	66	+	10
	FПРГ		33	FLO	5Г	67	С/П	50
00	П 0	40	34	12	12	68	—	11
01	П 1	41	35	ИП 3	63	69	С/П	50
02	П 2	42	36	*	12	70	$Fx^2$	22
03	2	02	37	ИПД	6Г	71	ИП 9	69
04	—	11	38	ИП 4	64	72	+	10
05	ПС	4С	39	*	12	73	П 9	49
06	0	00	40	—	11	74	FL 2	58
07	ПД	4Г	41	ИП 5	65	75	62	62
08	П 3	43	42	ИП 1	61	76	ИПС	6С
09	П 4	44	43	*	12	77	÷	13
10	П 5	45	44	П 7	47	78	П 2	42
11	П 9	49	45	ИПД	6Г	79	ИП 5	65
12	С/П	50	46	$Fx^2$	22	80	ИП 6	66
13	П 6	46	47	—	11	81	÷	13
14	ИПД	6Г	48	П 6	46	82	*	12
15	+	10	49	÷	13	83	$F\sqrt{\quad}$	21
16	ПД	4Г	50	ПА	4—	84	С/П	50
17	С/П	50	51	С/П	50	85	ИП 2	62
18	П 7	47	52	ИП 4	64	86	ИП 1	61
19	ИП 3	63	53	ИП 1	61	87	ИП 6	66
20	+	10	54	*	12	88	÷	13
21	П 3	43	55	ИПД	6Г	89	*	12
22	ИП 4	64	56	ИП 3	63	90	$F\sqrt{\quad}$	21
23	ИП 6	66	57	*	12	91	С/П	50
24	ИП 7	67	58	—	11	92	ИПД	6Г
25	*	12	59	ИП 6	66	93	ИП 7	67
26	+	10	60	÷	13	94	$F\sqrt{\quad}$	21
27	П 4	44	61	ПВ	4L	95	÷	13
28	ИП 5	65	62	С/П	50	96	/—/	0L
29	ИП 6	63	66	ИПВ	6L	97	С/П	50
30	$Fx^2$	22	64	*	12		F АВТ	
31	+	10	65	ИПА	6—			

**Инструкция.** Исходные данные вводятся командой С/П. Распределение памяти: RG.1—*n*, RG.A—*a*, RG.B—*b*, RG.0, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, С, Д — оперативные.

Если значения отклонений ( $y_{i, \text{изм}} - y_{i, \text{расч}}$ ) не требуется, то команду С/П по адресу 67 можно пропустить при наборе программы или исключить после ввода всей программы операциями: FAVT; БП69; F ПРГ; К НОП; F AVT. Порядок расчета приведен в тестовом примере.

**Тест.**  $n=3$ ;  $x_1=1$ ;  $y_1=3,1$ ;  $x_2=2$ ;  $y_2=5,2$ ;  $x_3=3$ ;  $y_3=6,8$  (табл. 11).

Таблица 11. Тестовый пример

Порядок расчета	Параметры	клавиши	Результат
В/О		В/О	произвольный
$n$ С/П	3	С/П	0
$x_1$ С/П	1	С/П	1
$y_1$ С/П	3,1	С/П	1
$\vdots$	2	С/П	3
	5,2	С/П	5
$x_n$ С/П	3	С/П	6
$y_n$ С/П $\rightarrow a$	6,8	С/П	$1,3(3) - a$
С/П $\rightarrow b$		С/П	$1,85 - b$
$x_1$ С/П $\rightarrow y_{1, \text{расч}}$	1	С/П	$3,18(3) - y_{1, \text{расч}}$
$y_1$ С/П $\rightarrow \Delta y_1$	3,1	С/П	$8,3(3) \cdot 10^{-2} - \Delta y_1$
С/П $\rightarrow (\Delta y_1)^2$		С/П	$6,9(4) \cdot 10^{-3} - (\Delta y_1)^2$
$x_2$ С/П $\rightarrow y_{2, \text{расч}}$	2	С/П	$5,0(3) - y_{2, \text{расч}}$
$y_2$ С/П $\rightarrow \Delta y_2$	5,2	С/П	$-1,6(6) \cdot 10^{-1} - \Delta y_2$
$\vdots$		С/П	$3,74(2) \cdot 10^{-2} - (\Delta y_1)^2 + (\Delta y_2)^2$
$x_n$ С/П $\rightarrow y_{n, \text{расч}}$	3	С/П	$6,88(3) - y_{n, \text{расч}}$
$y_n$ С/П $\rightarrow \Delta y_n$	6,8	С/П	$8,3(3) \cdot 10^{-2} - \Delta y_3$
С/П $\rightarrow S_a$		С/П	$3,118 \cdot 10^{-1} - S_a$
С/П $\rightarrow S_b$		С/П	$1,443 \cdot 10^{-1} - S_b$
С/П $\rightarrow \rho$		С/П	$-9,258 \cdot 10^{-1} - \rho$

**Пример.** Для определения концентрации натрия в водопроводной воде на пламенном фотометре использовался метод градуировочного графика. Для серии стандартных растворов были получены следующие результаты:

$x$  ( $c_{\text{Na}}$ , мкг/мл) ... 1 2 3 4 5 6 8 10

$y$  (показания прибора) ... 11 17 28 32 44 48 67 76

При фотометрировании анализируемого раствора получены следующие показания прибора: 46, 47, 47, 49, 50. Необходимо провести статистическую обработку

результатов с целью получения градуировочной зависимости типа  $y=a+bx$ . Найти концентрацию натрия в анализируемом растворе и оценить ее погрешность. Вычисления, проведенные по программе, дают:  $a=3,83$ ;  $b=7,50$ ;  $S_a=1,70$ ;  $S_b=0,302$ ;  $\rho(a, b)=-0,86$ . Рассчитываем среднее значение показаний прибора для анализируемого раствора и среднее квадратическое отклонение:  $\bar{y}=47,8$   $S_{\bar{y}}=0,73$ . Для расчета концентрации натрия используем полученную градуировочную зависимость:  $y=3,83+7,50x$

$$x=(y-3,83)/7,50=\frac{47,8-3,83}{7,50}=5,86.$$

Для оценки погрешности концентрации натрия с использованием соотношения (1.57) получаем расчетное уравнение, учитывающее погрешности  $S_a$ ,  $S_b$ ,  $S_{\bar{y}}$  и корреляцию между коэффициентами  $a$  и  $b$ :

$$S_x=\frac{1}{b}\sqrt{S_a^2+S_{\bar{y}}^2+S_b^2\frac{(a-y)^2}{b^2}+2S_aS_b\rho\frac{y-a}{b}}. \quad (2.7)$$

Подстановка числовых значений в уравнение (2.7) дает:

$$S_x=\frac{1}{7,50}\sqrt{2,89+0,533+3,14-5,18}=0,16.$$

Таким образом,  $c_{Na}=5,86\pm0,16$  ( $P=0,68$ ) мкг/мл.

**Программа 6.3.2** предназначена для расчета параметров линейного уравнения  $y=a+bx$  при неравноточности измерений  $y_i$ . Вычисления проводятся в соответствии с уравнениями (1.66) — (1.70).

Статистические веса рассчитываются исходя из абсолютных погрешностей  $S_{y_i}$  или  $\Delta y_i$  (1.52):

$$\omega_i=1/S_{y_i}^2 \text{ или } \omega_i=1/(t_{\alpha_i}\cdot S_{y_i})^2=1/(\Delta y_i)^2.$$

**Инструкция.** Ввод данных автоматизирован. Число измерений ( $n$ ) не ограничено. Регистры RG.0—RG.9, RG.Д — оперативные.

**Расчет.** В/О  $n$  C/П  $x_1$  C/П  $y_1$  C/П  $S_{y_1}$  C/П  $x_2$  C/П  $y_2$  C/П  $S_{y_2}$  C/П... $x_n$  C/П  $y_n$  C/П  $S_{y_n}$  C/П результат:  $a$  C/П  $b$  C/П  $S_a$  C/П  $S_b$  C/П  $\rho_{a,b}$ .

**Тест**  $n=3$ ,  $x_1=1$ ;  $y_1=3,1$ ;  $S_{y_1}=0,1$ ;  $x_2=2,0$ ;  $y_2=5,2$   $S_{y_2}=0,2$ ;  $x_3=3$ ;  $y_3=6,8$ ;  $S_{y_3}=0,3$ .

В/О 3 C/П 1 C/П 3,1 C/П 0,1 C/П 2 C/П 5,2 C/П 0,2 C/П 3 C/П 6,8 C/П 0,3 C/П результат:  $a=1,19$  C/П  $b=1,93$  C/П  $S_a=0,20$  C/П  $S_b=0,14$  C/П  $\rho_{a,b}=-0,91$ .

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		28	ИП 3	63	58	÷	13
	F ПРГ		29	+	10	59	С/П	50
00	П 0	40	30	П 3	43	60	ИП 2	62
01	0	00	31	ИП 9	69	61	ИП 5	65
02	П 2	42	32	ИП 4	64	62	*	12
03	П 3	43	33	+	10	63	ИП 4	64
04	П 4	44	34	П 4	44	64	ИП 3	63
05	П 5	45	35	ИП 1	61	65	*	12
06	П 6	46	36	ИП 7	67	66	—	11
07	С/П	50	37	$Fx^2$	22	67	ИП 9	69
08	П 7	47	38	*	12	68	÷	13
09	С/П	50	39	ИП 6	66	69	С/П	50
10	П 8	48	40	+	10	70	ИП 6	66
11	С/П	50	41	П 6	46	71	ИП 9	69
12	$Fx^2$	22	42	FLO	5Г	72	÷	13
13	F 1/x	23	43	07	07	73	$F\sqrt{\quad}$	21
14	П 1	41	44	ИП 4	64	74	С/П	50
15	*	12	45	*	12	75	ИП 2	62
16	П 9	49	46	ИП 5	65	76	ИП 9	69
17	*	12	47	ИП 3	63	77	÷	13
18	ИП 5	65	48	*	12	78	$F\sqrt{\quad}$	21
19	+	10	49	—	11	79	С/П	50
20	П 5	45	50	ИП 6	66	80	ИП 3	63
21	ИП 1	61	51	ИП 2	62	81	ИПД	6Г
22	ИП 2	62	52	*	12	82	$F\sqrt{\quad}$	21
23	+	10	53	ПД	4Г	83	÷	13
24	П 2	42	54	ИП 3	63	84	/—/	0L
25	ИП 1	61	55	$Fx^2$	22	85	С/П	50
26	ИП 7	67	56	—	11		F АВТ	
27	*	12	57	П 9	49			

**Пример.** Фотометрическое определение ЭДТА проводилось с использованием реакции образования комплексного соединения хрома (III) с комплексомом, окрашенного в сине-фиолетовый цвет. Фотометрирование серии стандартных растворов при  $\lambda=550$  нм,  $l=2$  см относительно воды дало следующие результаты:

сЭДТА, мг/мл ... 0,0464 0,116 0,232 0,348 0,464 0,580

$A_1$  ... 0,170 0,215 0,297 0,400 0,464 0,579

Для трех анализируемых растворов, приготовленных аналогично стандартным, получено  $A_1=0,203$ ,  $A_2=0,395$ ,  $A_3=0,552$ . Рассчитать концентрации ЭДТА в исследуемых растворах и оценить их погрешность. Погрешность измерения коэффициента светопропускания составляет  $\Delta T=0,01$ .

Для обработки экспериментальных данных с учетом неравноточности измерений оптической плотности предварительно рассчитываем  $\Delta A=0,4343 \cdot 10^4 \cdot \Delta T$ ;  $\Delta A_1=0,006$  0,007 0,009 0,011 0,013 0,016. Используя программу 6.3.2 по значениям  $s$ ,  $A_1$  и  $\Delta A_1$ , находим параметры градуировочной зависимости:  $a=0,1328$ ;  $b=0,743$ ;  $S_a=0,0057$ ;  $S_b=0,023$ ;  $\rho=-0,766$ . Высокое значение оптической плотности рас-

творя при нулевой концентрации ЭДТА ( $A_0 = a = 0,133$ ) обусловлено присутствием иона  $\text{Cr}^{3+}$ . Находим концентрации ЭДТА в анализируемых растворах  $c = (A - a)/b$ ;  $c_1 = (0,203 - 0,133)/0,743 = 0,0945$ ;  $c_2 = 0,353$ ;  $c_3 = 0,564$ . Для расчета абсолютных погрешностей концентраций используем уравнение (2.7):  $\Delta c_1 = 0,012$ ;  $\Delta c_2 = 0,019$ ;  $\Delta c_3 = 0,027$ . Таким образом,

$$c_1 = (0,0945 \pm 0,012) \text{ мг/мл};$$

$$c_2 = (0,353 \pm 0,019) \text{ мг/мл};$$

$$c_3 = (0,564 \pm 0,027) \text{ мг/мл}.$$

Относительные погрешности соответственно равны 13; 5,4 и 4,8%.

## 2.6.4. Аналитический расчет концентраций компонентов смеси окрашенных веществ в фотометрическом анализе

**Программа 6.4.** Решение системы линейных уравнений с двумя неизвестными. Программа заимствована из [7].

Она позволяет проводить расчет концентраций компонентов смеси двух окрашенных веществ по результатам измерений оптической плотности анализируемого раствора при двух длинах волн путем решения системы линейных уравнений вида (1.47):

$$A'_{\lambda_1} = \varepsilon_{1,\lambda_1} c_1 + \varepsilon_{2,\lambda_1} c_2,$$

$$A'_{\lambda_2} = \varepsilon_{1,\lambda_2} c_1 + \varepsilon_{2,\lambda_2} c_2,$$

где  $A' = A/l$  — оптическая плотность исследуемого раствора при длине кюветы  $l = 1$  см. При использовании молярных коэффициентов поглощения расчет дает молярные концентрации компонентов. На практике часто удобнее определять массовые концентрации (г/мл или мг/мл). Соответствующие пересчеты труда не составляют.

Программа 6.4

Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код	Адрес	Команда	Код
	В/О		08	ИП 6	66	18	÷	13
	ФПРГ		09	÷	13	19	С/П	50
00	П 6	46	10	КП 1	L 1	20	ИП 5	65
01	↔	14	11	ИП 7	67	21	*	12
02	П 7	47	12	*	12	22	ИП 3	63
03	6	06	13	—	11	23	↔	14
04	П 1	41	14	КП 1	L 1	24	—	11
05	2	02	15	FLO	5 Г	25	С/П	50
06	П 0	40	16	07	07	26	БП	51
07	С/П	50	17	ИП 4	64	27	00	00
							F АВТ	

**Инструкция.** Вначале вводятся коэффициенты  $\varepsilon_i$  при неизвестных по столбцам, затем столбец свободных членов  $A'$ .

Расчет: В/О  $\epsilon_{1,\lambda_1} \uparrow \epsilon_{1,\lambda_2}$  С/П  $\epsilon_{1,\lambda_2} \uparrow \epsilon_{2,\lambda_2}$  С/П  $A'_{\lambda_1} \uparrow A'_{\lambda_2}$  С/П  
результат  $c_2$  в регистре X С/П результат  $c_1$  в регистре X.

Тест: решить систему уравнений:

$$\begin{cases} 220x + 350y = 0,920 \\ 510x + 150y = 0,810 \end{cases}$$

В/О 220  $\uparrow$  510 С/П 350  $\uparrow$  150 С/П 0,92  $\uparrow$  0,81 С/П

$$y = 2 \cdot 10^{-3} \text{ С/П } x = 1 \cdot 10^{-3}.$$

**Пример 1.** Оптическая плотность анализируемого раствора смеси дихромата и перманганата, измеренная в кювете с  $l=1,00$  см при  $\lambda_1=400$  нм и  $\lambda_2=540$  нм, составила  $A_{\lambda_1}=0,600$ ;  $A_{\lambda_2}=0,188$ . Оптические плотности стандартных растворов  $K_2Cr_2O_7$  ( $c_{Cr}=1,560 \cdot 10^{-4}$  г/мл  $= 3,000 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и  $KMnO_4$  ( $c_{Mn}=5,997 \cdot 10^{-6}$  г/мл  $= 1,092 \cdot 10^{-4}$  моль/л), измеренные в кювете с  $l=1,00$  см при тех же длинах волн света, равны:

$$A_{K_2Cr_2O_7, \lambda_1} = 0,785; A_{K_2Cr_2O_7, \lambda_2} = 0,017;$$

$$A_{KMnO_4, \lambda_1} = 0,084; A_{KMnO_4, \lambda_2} = 0,262.$$

Рассчитать концентрации хрома и марганца в исследуемом растворе.

Рассчитываем вначале молярные коэффициенты погашения дихромата и перманганата при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ :

$$\epsilon_{Cr, \lambda_1} = \frac{A_{K_2Cr_2O_7, \lambda_1}}{l c_{Cr}} = \frac{0,785}{1,00 \cdot 3,000 \cdot 10^{-3}} = 261 \text{ л/(моль} \cdot \text{см)};$$

$$\epsilon_{Cr, \lambda_2} = \frac{A_{K_2Cr_2O_7, \lambda_2}}{l c_{Cr}} = \frac{0,017}{1,00 \cdot 3,000 \cdot 10^{-3}} = 5,66 \text{ л/(моль} \cdot \text{см)}.$$

Аналогично для  $KMnO_4$ :

$$\epsilon_{Mn, \lambda_1} = \frac{0,084}{1,00 \cdot 1,092 \cdot 10^{-4}} = 769 \text{ л/(моль} \cdot \text{см)};$$

$$\epsilon_{Mn, \lambda_2} = \frac{0,262}{1,00 \cdot 1,092 \cdot 10^{-4}} = 2400 \text{ л/(моль} \cdot \text{см)}.$$

Составляем систему уравнений:

$$0,600 = 261 c_{Cr} + 769 c_{Mn},$$

$$0,188 = 5,66 c_{Cr} + 2400 c_{Mn}.$$

Вводим программу 6.4 и рассчитываем  $c_{Mn}$  и  $c_{Cr}$ :

В/О 261  $\uparrow$  5,66 С/П 769  $\uparrow$  2400 С/П 0,600  $\uparrow$  0,188

С/П результат  $c_{Mn} = 7,34 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $= 4,03 \cdot 10^{-6}$  г/мл,

С/П результат  $c_{Cr} = 2,08 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $= 1,08 \cdot 10^{-4}$  г/мл.

**Пример 2.** Расчет концентраций компонентов смеси двух окрашенных веществ по результатам измерений оптической плотности анализируемого раствора при нескольких длинах волн.

Результаты фотометрических измерений анализируемого раствора смеси дихромата и перманганата и стандартных растворов отдельных компонентов приведены в табл. 12. Измерения проведены на фотометре марки КФК-2 в кювете  $l=1,00$  см. Согласно паспортным данным, абсолютная погрешность измерения коэффициента светопропускания  $T$  этого прибора составляет  $\delta T = \pm 0,01$ . Рассчитать концентрации хрома и марганца в анализируемом растворе. Оценить погрешности найденных значений концентраций. Проверить аддитивность светопоглощения компонентов в анализируемом растворе.

Таблица 12. Оптические плотности анализируемого раствора смеси  $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и стандартных растворов отдельных компонентов

$\lambda$ , нм	Анализируемый раствор	Раствор $\text{KMnO}_4$ , $c_{\text{Mn}} = 1,092 \cdot 10^{-4}$ моль/л	Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $c_{\text{Cr}} = 3,000 \cdot 10^{-3}$ моль/л
400	0,600	0,084	0,785
440	0,440	0,097	0,541
490	0,278	0,183	0,225
540	0,188	0,262	0,017

Расчет проводим решением по методу наименьших квадратов системы уравнений вида (1.49):

$$A_{x, \lambda_i} / (\epsilon_{\text{Mn}, \lambda_i} l) = c_{\text{Mn}} + \frac{\epsilon_{\text{Cr}, \lambda_i}}{\epsilon_{\text{Mn}, \lambda_i}} \cdot c_{\text{Cr}}.$$

Для учета неравноточности величин  $A_{x, \lambda_i} / (\epsilon_{\text{Mn}, \lambda_i} l)$  вводим статистические весовые множители  $\omega_i = [\delta (A_{x, \lambda_i} / (\epsilon_{\text{Mn}, \lambda_i} l))]^2$ . Используем программу 6.3.2 обработки методом наименьших квадратов зависимости вида  $Y = a + bx$ . Учет неравноточности величин  $Y$  в этой программе осуществляется введением погрешностей значений  $Y$  [в нашем случае погрешностей величины  $A_x / (\epsilon_{\text{Mn}} l)$ ]. Вначале проводим предварительную обработку экспериментальных данных для расчета величины  $\epsilon_{\text{Cr}} / \epsilon_{\text{Mn}}$ ,  $A_x / (\epsilon_{\text{Mn}} l)$  и  $\delta (A_x / (\epsilon_{\text{Mn}} l))$ . Расчет осуществляем по формулам:

$$\epsilon_{\text{Cr}} / \epsilon_{\text{Mn}} = \frac{A_{\text{Cr}} / (c_{\text{Cr}} l)}{A_{\text{Mn}} / (c_{\text{Mn}} l)} = \frac{A_{\text{Cr}} c_{\text{Mn}}}{A_{\text{Mn}} c_{\text{Cr}}};$$

$$A_x / (\epsilon_{\text{Mn}} l) = A_x / [A_{\text{Mn}} l / (c_{\text{Mn}} l)] = A_x c_{\text{Mn}} / A_{\text{Mn}}.$$

В соответствии с правилом переноса погрешностей

$$\delta (A_x / (\epsilon_{\text{Mn}} l)) = \frac{A_x}{\epsilon_{\text{Mn}} l} \cdot \sqrt{\left( \frac{\delta A_x}{A_x} \right)^2 + \left( \frac{\delta \epsilon_{\text{Mn}}}{\epsilon_{\text{Mn}}} \right)^2}.$$

Подстановка в эту формулу соотношений  $\delta A = 0,4343 \cdot \delta T \cdot 10^4$  (раздел 1.4),  $\epsilon = A / (c l)$  и несложные преобразования дают выражение:

$$\delta(A_x/(\epsilon_{Mn} l)) = \frac{A_x c_{Mn}}{A_{Mn}} \cdot 0,4343 \cdot \delta T \cdot \sqrt{\left(\frac{10^{A_x}}{A_x}\right)^2 + \left(\frac{10^{A_{Mn}}}{A_{Mn}}\right)^2}$$

Поскольку расчетные формулы довольно громоздки, целесообразно применить следующую программу:

В/О F ПРГ  $\Rightarrow$  П5  $\div$  ИП1 ИП2  $\div$  \* С/П  $\Rightarrow$  П6

ИП5  $\div$  ИП1 \* С/П ИП6 F  $10^x$  ИП6  $\div$  Fx<sup>2</sup>

ИП5 F  $10^x$  ИП5  $\div$  Fx<sup>2</sup> + F  $\sqrt{\quad}$  ИП3 \* ИП0

\*\* С/П БП 00 F АВТ

В регистр 0 вводим число 0,4343, в регистр 1 —  $c_{Mn}$ , в регистр 2 —  $c_{Cr}$ , в регистр 3 —  $\delta T$ . Затем В/О  $A_x \uparrow A_{Mn} \uparrow A_{Cr}$  С/П результат  $\epsilon_{Cr}/\epsilon_{Mn}$  С/П результат  $A_x/(\epsilon_{Mn} l)$  С/П результат  $\delta(A_x/(\epsilon_{Mn} l))$  и т. д.

Например, при  $\lambda = 400$  нм вводим следующие данные: 0,4343 П0 1,092 ВП 4 /- / П1 3,000 ВП 3 /- / П2 0,01 ПЗ В/О 0,6  $\uparrow$  0,084  $\uparrow$  0,785 С/П результат  $\epsilon_{Cr}/\epsilon_{Mn} = 0,340$  С/П результат  $A_x/(\epsilon_{Mn} l) = 7,80 \cdot 10^{-4}$  С/П результат  $\delta(A_x/(\epsilon_{Mn} l)) = 5,38 \cdot 10^{-5}$ .

Результаты предварительного расчета приведены в табл. 13.

Таблица 13. Результаты предварительного расчета

$\lambda$ , нм	$\epsilon_{Cr}/\epsilon_{Mn}$	$(A_x/(\epsilon_{Mn} l)) \cdot 10^4$	$[\delta(A_x/(\epsilon_{Mn} l))] \cdot 10^5$
400	0,340	7,80	5,38
440	0,203	4,95	3,08
490	0,045	1,66	0,78
540	0,002	0,78	0,37

Вводим в ПМК программу 6.3.2 и проводим расчет:

В/О 4 С/П 0,340 С/П 7,80 ВП 4 /- / С/П 5,38 ВП 5 /- / С/П

0,203 С/П 4,95 ВП 4 /- / С/П 3,08 ВП 5 /- / С/П

0,045 С/П 2,66 ВП 4 /- / С/П 0,78 ВП 5 /- / С/П

0,002 С/П 0,78 ВП 4 /- / С/П 0,37 ВП 5 /- / С/П

результат  $c_{Mn} = 7,332 \cdot 10^{-5}$  С/П результат  $c_{Cr} = 2,079 \cdot 10^{-3}$  С/П результат

$\delta c_{Mn} = 3,6 \cdot 10^{-6}$  С/П результат  $\delta c_{Cr} = 9,9 \cdot 10^{-5}$  С/П результат  $\rho = -0,37$ .

Таким образом, анализируемый раствор содержит:

$$c_{x, Mn} = (7,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} = (4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ г/мл};$$

$$c_{x, Cr} = (2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = (1,08 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}.$$

Коэффициент корреляции  $\rho$  между найденными значениями  $c_{Mn}$  и  $c_{Cr}$  невелик, что свидетельствует о хорошей обусловленности системы линейных уравнений.

Проверяем аддитивность светопоглощения компонентов в анализируемом растворе, сравнивая расчетные и измеренные значения оптической плотности. Рассчитанные значения  $A_{x, \text{расч}}$  находим по формуле

$$A_{x, \text{расч}} = \epsilon_{Mn} c_{x, Mn} l + \epsilon_{Cr} c_{x, Cr} l = A_{Mn} c_{x, Mn} / c_{Mn} + A_{Cr} c_{x, Cr} / c_{Cr}$$

Для оценки отклонений рассчитанных значений  $A_x$  от измеренных целесообразно провести пересчет величин  $\delta A_x = A_{x, \text{расч}} - A_x$  в погрешность коэффициента



светопропускания  $T$  по соотношению  $\delta T = \delta A / (0,4343 \cdot 10^4)$ . Расчет  $A_{x, \text{расч}}$  и  $\delta T_x$  осуществляем на ПМК по программе:

$$\begin{aligned} & \text{В/О F ПРГ ИПЗ} \div \text{ИП4} * \rightarrow \text{ИП1} \div \text{ИП2} * + \text{C/П} \rightarrow - \text{FB}_x \text{ F } 10^x \\ & \div \text{ИП0} \div \text{C/П БП 00 F АВТ} \end{aligned}$$

Вводим в регистр 0 коэффициент 0,4343, в регистр 1 —  $c_{\text{Мп}}$ , в регистр 2 —  $c_{x, \text{Мп}}$ , в регистр 3 —  $c_{\text{Сг}}$ , в регистр 4 —  $c_{x, \text{Сг}}$ . Затем даем команду В/О, вводим  $A_x \uparrow A_{\text{Мп}} \uparrow A_{\text{Сг}}$  С/П. Результат  $A_{x, \text{расч}}$  С/П результат  $\delta T_x$  и т. д.

Например, при  $\lambda = 400$  нм вводим следующие данные: 0,4343 ПО 1,092 ВП 4 /- / П1 7,33 ВП 5 /- / П2 3,00 ВП 3 /- / ПЗ 2,08 ВП 3 /- / П4 В/О 0,6  $\uparrow$  0,084  $\uparrow$  0,785 С/П результат  $A_{x, \text{расч}} = 0,6007$  С/П результат  $\delta T_x = 4 \cdot 10^{-4}$ . Результаты расчета приведены ниже.

$\lambda$ , нм...	400	440	490	540
$A_{x, \text{расч}}$ ...	0,6007	0,4402	0,2788	0,1876
$\delta T_x$ ...	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$-5 \cdot 10^{-4}$

Как видно из этих данных, отклонения от аддитивности при всех значениях длины волны света много меньше погрешности измерения коэффициента светопропускания прибором:  $\delta T_x < \delta T_{\text{приб}} = 0,01$ .

## Глава 3. ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ФОРТРАН-ПРОГРАММЫ RRSU

Для расчета равновесного состава сложных многокомпонентных систем возможностей ПМК бывает недостаточно, поэтому такие расчеты осуществляют на ЭВМ с достаточно большим объемом оперативной памяти и математическим обеспечением, например, на машинах серии ЕС ЭВМ. В настоящее время разработаны алгоритмы универсальных программ, позволяющие проводить расчет равновесного состава систем практически любой степени сложности. Один из наиболее удачных алгоритмов был предложен в 1947 г. Бринкли, модифицированный вариант которого и положен в основу программы RRSU.

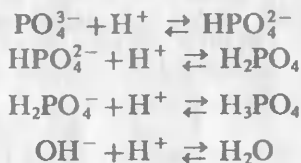
### 3.1. УНИВЕРСАЛЬНАЯ ФОРТРАН-ПРОГРАММА RRSU ДЛЯ РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИЙ РАВНОВЕСНЫХ ФОРМ В СИСТЕМАХ С ПРОИЗВОЛЬНЫМ ЧИСЛОМ И СТЕХИОМЕТРИЕЙ РЕАКЦИЙ

#### 3.1.1. Сущность метода Бринкли

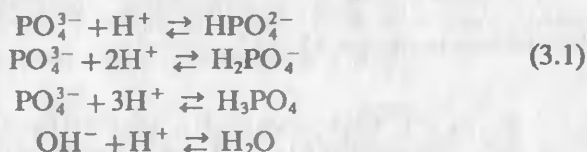
Возьмем, например, водный раствор фосфата натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  известной концентрации и добавим к этому раствору определенное количество водного раствора  $\text{HCl}$  также известной концент-

рации. После смешения реагентов в растворе находятся в равновесии следующие частицы:  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ . Равновесные концентрации некоторых частиц могут быть исчезающе малыми, но по закону действующих масс не могут быть нулевыми. Необходимо рассчитать равновесные концентрации в растворе после смешения  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{HCl}$ .

В растворе устанавливаются следующие равновесия:



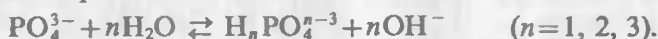
В качестве реакций, описывающих равновесие в системе, можно взять суммарные реакции ассоциации  $\text{H}^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ :



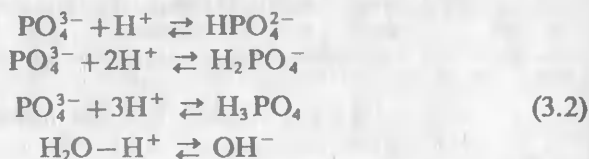
Система может быть также описана набором реакций ступенчатой основной диссоциации  $\text{PO}_4^{3-}$ :



или же суммарными реакциями вида



Для машинного расчета необходимо представлять равновесные реакции в системе набором уравнений типа (3.1). Уравнения (3.1) записывают в таком виде, чтобы в правой части каждого уравнения реакции находилась только одна частица со стехиометрическим коэффициентом, равным единице. Стехиометрические коэффициенты частиц, находящихся в левой части уравнений реакций, могут быть отрицательными и дробными:



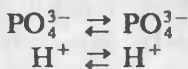
Частицы  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{H}^+$ , записанные в левой части системы уравнений (3.2), называют *базисными частицами*, а частицы в правой

части уравнений — *продуктами реакций*. Запись реакций вида (3.2) называют *канонической формой*.

Молекула воды, которая является в рассматриваемой системе растворителем, в набор базисных частиц, как правило, в явном виде не включают по той причине, что концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  практически постоянна.

При расчете равновесного состава водных растворов обычно используют не константу диссоциации воды  $K_{\text{дисс H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$ , а ионное произведение воды  $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ .

Из соображений формального удобства набор реакций (3.2) дополняют так называемыми формальными реакциями получения базисных частиц  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{H}^+$  из самих себя:



Окончательный полный набор реакций в системе записывается в виде матрицы стехиометрических коэффициентов базисных частиц. В рассматриваемом случае матрица имеет вид (табл. 14):

Таблица 14. Матрицы стехиометрических коэффициентов

Неявные базисные частицы	Стехиометрические коэффициенты для базисных частиц		Продукты
	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{H}^+$	
$(\text{H}_2\text{O})$	1	0	$\text{PO}_4^{3-} (a)$
	0	1	$\text{H}^+ (b)$
	1	1	$\text{HPO}_4^{2-} (c)$
	1	2	$\text{H}_2\text{PO}_4^- (d)$
	1	3	$\text{H}_3\text{PO}_4 (e)$
	0	-1	$\text{OH}^- (f)$

(3.3)

Неявная базисная частица  $\text{H}_2\text{O}$  участвует в реакции (f), однако в матрице стехиометрических коэффициентов эта частица не представлена из соображений, которые будут обсуждены позднее.

Базисные частицы могут быть заменены на другие. Заменим, например, частицу  $\text{PO}_4^{3-}$  на  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (табл. 15).

Заметим, что в наборе реакций (3.4) реакция (a) в отличие от набора (3.3) стала неформальной, а реакция (e) превратилась в формальную.

Алгоритм машинного расчета предусматривает замену базисных частиц в процессе расчета (для его ускорения).



Набор базисных частиц  $B_j$  называют *базисом системы*. Базис должен удовлетворять требованиям полноты и независимости. Требование полноты означает, что любую частицу  $A_i$  можно получить из базисных частиц по реакции вида (3.6). При независимом базисе реакции вида (3.6) имеют единственный набор стехиометрических коэффициентов, причем реакции, где в качестве продуктов фигурируют частицы базиса, являются формальными.

Каждая из реакций системы (3.6) характеризуется величиной константы равновесия. Числовые значения констант равновесия должны быть известны. Для формальной реакции получения частицы из самой себя, например, для реакции  $\text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-}$  константа равновесия  $K = [\text{PO}_4^{3-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$  равна единице.

В общем виде константа равновесия для какой-либо реакции в системе (3.5) равна

$$K_i = [A_i]/([B_1]^{v_{i1}} [B_2]^{v_{i2}} \dots [B_N]^{v_{iN}}) = [A_i]/\prod_{j=1}^N [B_j]^{v_{ij}}, \quad (3.7)$$

где  $\Pi$  — символ произведения.

Например, для реакции (е) системы (3.3) константа равновесия равна

$$K = [\text{H}_3\text{PO}_4]/([\text{PO}_4^{3-}]^4 [\text{H}^+]^3).$$

Выразим из формулы (3.7) равновесную концентрацию продукта реакции

$$[A_i] = K_i \prod_{j=1}^N [B_j]^{v_{ij}}. \quad (3.8)$$

Составим систему уравнений материального баланса базисных частиц в наборе (3.5):

$$\begin{aligned} c_{B_1}^\circ &= v_{11}[A_1] + v_{21}[A_2] + \dots + v_{M1}[A_M]; \\ c_{B_2}^\circ &= v_{12}[A_1] + v_{22}[A_2] + \dots + v_{M2}[A_M]; \\ &\vdots \\ c_{B_N}^\circ &= v_{1N}[A_1] + v_{2N}[A_2] + \dots + v_{MN}[A_M], \end{aligned} \quad (3.9)$$

где  $c_B^\circ$  — общая молярная концентрация базисной частицы. Коротче систему (3.9) можно записать в виде

$$c_{B_k}^\circ = \sum_{i=1}^M v_{ik}[A_i], \quad k = 1, 2, 3, \dots, N, \quad (3.10),$$

где индекс  $k$  означает номер уравнения системы.

Например, для базиса (3.3) система уравнений материального баланса имеет вид

$$c_{\text{PO}_4^{3-}}^\circ = 1[\text{PO}_4^{3-}] + 0[\text{H}^+] + 1[\text{HPO}_4^{2-}] + 1[\text{H}_2\text{PO}_4^-] +$$

$$\begin{aligned}
& + 1 [\text{H}_3\text{PO}_4] + 0 [\text{H}^+]; \\
c_{\text{H}^+}^0 &= 0 [\text{PO}_4^{3-}] + 1 [\text{H}^+] + 1 [\text{HPO}_4^{2-}] + 2 [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + \\
& + 3 [\text{H}_3\text{PO}_4] - 1 [\text{OH}^-].
\end{aligned}$$

Подставим в (3.10) значения  $[A_i]$  из (3.8) и получим

$$c_{B_k}^0 = \sum_{i=1}^M v_{ik} K_i \prod_{j=1}^N [B_j]^{v_{ij}}, \quad k=1, 2, 3, \dots, N, \quad (3.11)$$

$c_{B_k}^0$  может быть определена методами химического анализа, поэтому в гомогенном растворе она соответствует аналитической концентрации. Уравнения материального баланса базисных частиц для гетерогенного раствора имеют особенность, которая обсуждается ниже (см. 89 и 101).

Система нелинейных уравнений вида (3.11) решается итерационным способом Ньютона относительно  $[B_j]$ , а затем по формуле (3.8) находятся равновесные концентрации продуктов реакций  $[A_i]$ .

Метод Бринкли не имеет принципиальных ограничений на количество и стехиометрию равновесных реакций, применим как для гомогенных, так и для гетерогенных систем.

Для расчета необходимо правильно описать равновесия в системе набором линейно независимых уравнений реакций вида (3.6), знать концентрационные константы равновесия этих реакций и общие (аналитические) концентрации базисных частиц.

Рассмотрим, как задавать общие концентрации базисных частиц. Пусть в приведенном примере смешали 100,0 мл 0,1000 моль/л раствора  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 10,00 мл 0,1000 моль/л раствора  $\text{HCl}$ . Общий объем раствора\* равен  $V_{\text{общ}} = 100,0 + 10,00 = 110,0$  мл. При использовании базиса (3.3) необходимо задать общие концентрации частиц  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{H}^+$ . Очевидно,  $c_{\text{PO}_4^{3-}}^0$  равна  $c_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^0$ .

$$c_{\text{PO}_4^{3-}}^0 = c_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^0 = \frac{c_{\text{Na}_3\text{PO}_4}^{\text{исх}} V_{(\text{Na}_3\text{PO}_4)}^{\text{исх}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,1000 \cdot 100,0}{110,0} = 0,0909 \text{ моль/л.}$$

Верхний индекс «исх» обозначает исходный раствор (до смешения).

Поскольку  $\text{H}_2\text{O}$  входит в набор базисных частиц в неявном виде и не представлена в уравнениях материального баланса, то общая концентрация  $\text{H}^+$  будет равна общей концентрации  $\text{HCl}$ :

$$c_{\text{H}^+}^0 = c_{\text{HCl}}^0 = \frac{c_{\text{HCl}}^{\text{исх}} V_{(\text{HCl})}^{\text{исх}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{0,1000 \cdot 10,00}{110,0} = 0,00909 \text{ моль/л.}$$

\*Эффект неаддитивности объемов существенного значения не имеет.

Если проводить расчет в базисе (3.4), то

$$c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = c_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,0909 \text{ моль/л.}$$

Но в этом случае общая концентрация  $\text{H}^+$  будет равна  $c_{\text{HCl}} - 3c_{\text{Na}_3\text{PO}_4}$ , так как 3 моль  $\text{H}^+$  уже связаны с 1 моль  $\text{PO}_4^{3-}$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}} - 3c_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,00909 - 3 \cdot 0,0909 = -0,2636 \text{ моль/л.}$$

То, что  $c_{\text{H}^+}$  имеет отрицательную величину, не лишает расчет физико-химического смысла. Эта величина показывает недостающую в растворе концентрацию  $\text{H}^+$  для полного связывания  $\text{PO}_4^{3-}$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Если базисными частицами являются частицы  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{OH}^-$ , то концентрация  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , как и в предыдущем базисе, равна  $c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = c_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,0909 \text{ моль/л.}$

Общая концентрация  $\text{OH}^-$  равна

$$c_{\text{OH}^-} = -c_{\text{H}^+} = -(c_{\text{HCl}} - 3c_{\text{H}_3\text{PO}_4}) = 0,2636 \text{ моль/л.}$$

Почему это так? Можно представить, что к исходному раствору  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  добавили  $\text{HCl}$  до полного превращения  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а затем добавили щелочь до такой концентрации, при которой состав соответствует составу раствора, полученного при смешении 100 мл 0,1000 моль/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и 10,00 мл 0,1000 моль/л  $\text{HCl}$ .

Остановимся теперь подробнее на некоторых формальных приемах составления правильного набора уравнений реакций. Начинать составление удобнее всего с записи в столбик всех частиц системы — продуктов реакций. Этим самым удовлетворяются требования полноты — любая частица может быть получена по реакции вида (3.6). Затем следует выяснить, сколько частиц нужно взять в качестве базисных, а также какие частицы выбрать в базисные. Как было показано на примере системы  $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ , базис может быть сформирован из разных частиц, но число базисных частиц остается одинаковым.

Формально все частицы системы можно разделить на два вида: «простые» и «сложные». «Простые» частицы не могут распадаться в данной системе на составляющие, «сложные» частицы состоят из «простых» и находятся с ними в термодинамическом равновесии. В системе  $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  «простыми» частицами будут ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , а «сложными» —  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Поскольку все «сложные» частицы могут быть получены из «простых», то для описания системы достаточно взять число базисных частиц, равное числу «простых» частиц. Среди набора «простых» частиц могут быть

частицы, которые не участвуют в образовании «сложных». Такими частицами в рассматриваемом примере являются ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . В наборе уравнений реакций они будут участвовать только в формальных реакциях и уравнение материального баланса для них будет выглядеть как  $c_{\text{Na}^+}^\circ = [\text{Na}^+]$  и  $c_{\text{Cl}^-}^\circ = [\text{Cl}^-]$ . Решать эти уравнения не требуется, поэтому «простые» частицы, не участвующие в образовании «сложных», включать в набор базисных не нужно.

Таким образом, число базисных частиц должно быть равно числу «простых» частиц, из которых состоят «сложные» частицы системы. В системе  $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  число таких частиц равно трем:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ .

Казалось бы, что проще всего именно эти частицы и использовать в качестве базисных. Однако это не так. Если  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  одновременно включить в базис, тогда в наборе уравнений реакций будет фигурировать реакция  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  и в материальные балансы по  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  будет входить большая величина равновесной концентрации воды:

$$c_{\text{H}^+}^\circ = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}^+] + \dots; \quad c_{\text{OH}^-}^\circ = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^-] + \dots$$

Для оптимизации вычислительного процесса решения системы уравнений (3.11) необходимо, чтобы в качестве базисных были выбраны частицы с наибольшей концентрацией. Для этого  $\text{H}_2\text{O}$  следует включить в набор базисных частиц взамен  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ; причем проще в неявном виде, как это сделано в базисах (3.3, 3.4). Представление молекул растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в наборе базисных частиц в неявном виде удобно тем, что позволяет не учитывать  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , входящие в молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , в левых частях уравнений материального баланса (3.11) по  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Из этих же соображений в случае гетерогенных систем, например осадок — раствор, в набор базисных частиц нужно включать в неявном виде частицы осадка взамен какой-либо «простой» частицы, входящей в состав осадка. Рассмотрим, например, систему  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \downarrow$  — раствор сильной кислоты. В растворе сурьма может существовать в виде ионов  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{SbO}^+$ . Если взять базис из «простых» частиц  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), то  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  будет фигурировать в качестве продукта реакции  $2\text{Sb}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{H}^+ = \text{Sb}_2\text{O}_3 \downarrow$ . В материальный баланс по  $\text{Sb}^{3+}$  будут входить такие величины, как равновесная концентрация осадка  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в растворе и общая концентрация  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в растворе. Это затруднение легко устранить, если взять  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \downarrow$  в качестве неявной базисной частицы. Уравнения реакций в этом случае будут выглядеть следующим образом (табл. 17).



Таблица 17. Уравнения реакций и константы равновесия в системе  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{H}^+$

Неявные базисные частицы	Стехиометрические коэффициенты для базисной частицы $\text{H}^+$	Продукты	Константы равновесия
	1	$\text{H}^+$	$K_1 = [\text{H}^+]/[\text{H}^+] = 1$
$(-3/2 \text{H}_2\text{O}) (1/2 \text{Sb}_2\text{O}_3)$	3	$\text{Sb}^{3+}$	$K_2 = [\text{Sb}^{3+}]/[\text{H}^+]^3$
$(-1/2 \text{H}_2\text{O}) (1/2 \text{Sb}_2\text{O}_3)$	1	$\text{SbO}^+$	$K_3 = [\text{SbO}^+]/[\text{H}^+]$
$(\text{H}_2\text{O})$	-1	$\text{OH}^-$	$K_4 = [\text{OH}^-]/[\text{H}^+]^{-1}$

Хотя стехиометрический коэффициент одной явной базисной частицы  $\text{H}^+$  в первой и третьей реакциях одинаков, однако концентрации продуктов ( $[\text{H}^+]$  — в первой и  $[\text{SbO}^+]$  в третьей реакциях) разные, так как различны значения констант равновесия этих реакций.

Стехиометрические коэффициенты, значения констант равновесия реакций и общие концентрации частиц при смене базиса меняются. Пересчет всех величин при замене базисной частицы можно выполнить с помощью линейных преобразований исходного набора уравнений реакций. Пусть в исходном наборе реак-

ций вида  $\sum_{j=1}^N v_{ij} B_j = A_i$  требуется заменить частицу  $B_k$  на частицу  $A_l$ .

Такая замена возможна, если стехиометрический коэффициент при частице  $B_k$  в  $l$ -ном уравнении не равен нулю ( $v_{lk} \neq 0$ ). Просуммируем каждую  $i$ -ю реакцию с  $-l$ -ной, умножив последнюю на  $-(v_{ik}/v_{lk})$ :

$$\begin{array}{rcl}
 \sum_{j=1}^N v_{ij} B_j = A_i & & \\
 + & & \\
 - \frac{v_{ik}}{v_{lk}} \sum_{j=1}^N v_{lj} B_j = - \frac{v_{ik}}{v_{lk}} A_l & & \\
 \hline
 \sum_{j=1}^N (v_{ij} - \frac{v_{ik}}{v_{lk}} v_{lj}) B_j = A_i - \frac{v_{ik}}{v_{lk}} A_l & & 
 \end{array}$$

В суммарной реакции коэффициент при  $B_k$  обратился в нуль. Перенесем из правой части в левую частицу  $A_l$  как  $k$ -тую частицу нового базиса. Таким образом, новые элементы матрицы стехиометрических коэффициентов  $v'_{ij}$  связаны с элементами  $v_{ij}$  исходной матрицы соотношениями:

$$v'_{ij} = v_{ij} - \frac{v_{ik}}{v_{lk}} v_{lj} \text{ для } j \neq k, \quad (3.12)$$

$$v'_{ik} = v_{ik}/v_{lk}$$

Значения логарифмов констант равновесия реакций в новом базисе равны

$$\lg K'_i = \lg K_i - \frac{v_{ik}}{v_{lk}} \lg K_l. \quad (3.13)$$

Новые значения общих концентраций частиц базиса рассчитываются по формулам:

$$(c_{Bj}^\circ)' = c_{Bj}^\circ - c_{Bk}^\circ \cdot \frac{v_{lj}}{v_{lk}} \text{ для } j \neq k; \quad (3.14)$$

$$(c_{Bk}^\circ)' = c_{Bk}^\circ / v_{lk}.$$

Рассмотренные формальные приемы составления базиса системы достаточны для выполнения условий полноты и независимости.

### 3.1.2. Описание программы RRSU

Программа RRSU, текст который дан в приложении, состоит из основной программы и подпрограмм BASISU, OPTIMUM и SMENA. В основной программе осуществляется ввод исходных данных, их подготовка и вывод на печать результатов расчета. Исходными данными для расчета являются:  $N$  — число частиц базиса. Максимально  $N=10$ .  $NS$  — число всех частиц (число уравнений реакций, включая формальные). Максимально  $NS=40$ .  $LO$  — число вариантов расчетов с различными общими концентрациями базисных частиц. Максимально  $LO=99$ .

$V(I, J)$  ( $I=N+1, N+2, \dots, NS$ ;  $J=1, 2, \dots, N$ ) — матрица стехиометрических коэффициентов неформальных реакций.

$CONST(I)$  ( $I=N+1, N+2, \dots, NS$ ) — значения  $\lg K$  неформальных реакций.

$CO(I, J)$  ( $I=1, 2, \dots, N$ ;  $J=1, 2, \dots, LO$ ) — общие концентрации базисных частиц.

Стехиометрические коэффициенты формальных реакций формируются автоматически в первых  $N$  строках матрицы  $V$ , первым  $N$  элементам вектора  $CONST$ , и всему массиву значений равновесных концентраций продуктов реакций  $RP(I, J)$  присваиваются нулевые значения. Затем управление передается подпрограмме BASISU, в которой происходит расчет равновесных концентраций всех частиц. Одним из выходных параметров подпрог-

раммы BASISU является параметр ошибки IER. После выхода из подпрограммы проверяется параметр ошибки. Если все варианты задания рассчитаны правильно, то  $IER = 0$ . При  $IER \neq 0$  печатается сообщение с указанием номера неправильно рассчитанного варианта и номера параметра ошибки.

Рассмотрим основные шаги алгоритма расчета равновесного состава в подпрограмме BASISU для одного варианта задания.

*Шаг 1.* Формирование оптимального базиса. Осуществляется в подпрограмме OPTIMUM. Исходный базис преобразуется в базис с неотрицательными общими концентрациями базисных частиц и минимальной суммой  $\ln K$  реакций. Такое преобразование обеспечивает выбор базисных частиц с равновесными концентрациями наиболее близкими к общим концентрациям. Пересчет значений  $V(I, J)$ ,  $CONST(I)$  и  $CO(J)$  при замене базисной частицы осуществляется в подпрограмме SMENA по формулам (3.12) — (3.14). Затем задаются приближенные значения равновесных концентраций базисных частиц. Если  $CO(J) > 0$ , тогда  $RC(J) = CO(J)$ , иначе  $RC(J) = 1 \cdot 10^{-7}$ . Массив  $RC(J)$  пересчитывается в  $\ln RC(J)$ .

*Шаг 2.* Формирование системы уравнений материального баланса базисных частиц.

Равновесные концентрации продуктов реакции вычисляются по формуле

$$RP(I) = \exp \left( CONST(I) + \sum_{J=1}^{NS} V(I, J) * RC(J) \right).$$

Рассчитываются элементы вектора  $G$  невязок системы уравнений материального баланса

$$G(J) = \sum_{I=1}^{NS} V(I, J) * RP(I) - CO(J),$$

а также матрица Якоби

$$DG = \begin{vmatrix} \frac{\partial G(1)}{\partial RC(1)} & \dots & \frac{\partial G(1)}{\partial RC(N)} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial G(N)}{\partial RC(1)} & \dots & \frac{\partial G(N)}{\partial RC(N)} \end{vmatrix}$$

Элементы матрицы Якоби рассчитываются по формуле

$$\frac{\partial G(L)}{\partial RC(K)} = \sum_{I=1}^{NS} V(I, L) * V(I, K) * RP(I)$$

и из них формируется одномерный массив  $DG$ , хранящий матрицу Якоби по столбцам. Матрица  $DG$  симметрична, поэтому

рассчитываются и запоминаются только  $N(N+1)/2$  элементов верхнего треугольника матрицы.

*Шаг 3.* Расчет поправок  $RM(J)$  к величинам  $RC(J)$ . Вектор  $RM$  поправок к текущим приближенным значениям  $RC(J)$  находится по формуле

$$RM = DG^{-1} * G.$$

Для обращения матрицы  $DG$  и умножения  $DG^{-1}$  на вектор  $G$  используются стандартные подпрограммы  $SINV$  и  $MPRD$ .

*Шаг 4.* Анализ на окончание расчета. Находится максимальное по модулю значение элементов вектора  $RM$ . Если  $|RM_{\max}| < 1 \cdot 10^{-6}$ , то переход на шаг 7, иначе: если число итераций больше 50, то переход на шаг 6, иначе на шаг 5.

*Шаг 5.* Расчет новых уточненных значений величин  $RC(J)$ . Уточненные значения вектора натуральных логарифмов равновесных концентраций базисных частиц находятся по формуле

$$RC^{(p+1)} = RC^{(p)} - A^{(p)} * RM^{(p)}$$

где  $p$  — номер приближения,  $A$  — демпфирующие множители, равные

$$\begin{aligned} \text{при } RM(K) < 1 \quad A(K) &= 1 \\ \text{при } RM(K) > 1 \quad A(K) &= |RM(K)|^{-1}. \end{aligned}$$

Переход на шаг 2.

*Шаг 6.* Проверка точности расчета, достигнутой за 50 итераций. Если число итераций превысило 50, то при  $|RM_{\max}| > 1 \cdot 10^{-3}$  формируется признак ошибки  $IER=1$  и осуществляется аварийный выход из подпрограммы. При  $|RM_{\max}| \leq 1 \cdot 10^{-3}$  переход на шаг 7.

*Шаг 7.* Проверка материальных балансов. Находится максимальное по модулю значение элементов вектора  $G$  невязок системы материальных балансов. При  $|G_{\max}| \geq 1 \cdot 10^{-4}$  формируется признак ошибки  $IER=2$  и осуществляется выход из подпрограммы. При  $|G_{\max}| < 1 \cdot 10^{-4}$  осуществляется переход на расчет следующего варианта. При успешном расчете всех вариантов задания осуществляется выход из подпрограммы с параметром ошибки  $IER=0$ .

В нашей многолетней практике применения программы пока еще не обнаружены системы, расчет которых оказался бы невозможен из-за ошибок типа 1 или 2. Аварийный останов с печатью сообщения об ошибке типа 1 или 2 обычно связан с ошибками в исходных данных.

### 3.1.3. Особенности подготовки данных для расчета по программе RRSU

Алгоритм расчета имеет особенности, которые следует учитывать при подготовке исходных данных. Поскольку концентрации частиц базиса используются в расчете в виде натуральных логарифмов, они не могут быть нулевыми. В систему нельзя вводить частицы, равновесные концентрации которых, а следовательно, и общие, должны быть нулевыми.

Пусть, например, требуется рассчитать равновесные составы двух растворов: раствора лиганда  $L^q$  и раствора лиганда с добавкой ионов металла-комплексообразователя  $M^{z+}$ . Если проводить расчет обеих систем в одном и том же базисе, т. е. в качестве базисных взять, например, частицы  $M^{z+}$ ,  $L^{q-}$ ,  $H^+$ , то в первом растворе общая и равновесная концентрации  $M^{z+}$  должны быть нулевыми, а это недопустимо. Чтобы не проводить расчет в разных базисах, можно в первом случае задать достаточно малую общую концентрацию  $M^{z+}$  (например,  $1 \cdot 10^{-10}$ ), практически не влияющую на равновесный состав раствора.

Указанная особенность алгоритма не означает, что общие концентрации базисных частиц вообще нельзя задавать нулевыми. Если в наборе базисных частиц имеются неявные частицы, то в некоторых случаях общая концентрация (но не равновесная) какой-либо явной частицы базиса может быть нулевой. Например, при расчете равновесного состава раствора  $Na_3PO_4$  в воде с использованием базиса (3.3) общая концентрация ионов  $H^+$  равна нулю.

Можно руководствоваться следующим формальным правилом: нулевую (и отрицательную) общую концентрацию базисной частицы ( $B_k$ ) можно задавать в расчет только в том случае, если в матрице стехиометрических коэффициентов имеется хотя бы один отрицательный коэффициент для этой частицы ( $V_{ik} < 0$ ).

### 3.1.4. Правила пользования программой RRSU

Текст ФОРТРАН-программы RRSU, приведенный в приложении, не содержит служебных операторов задания (транслирование программы, редактирование, выполнение), поскольку их вид определяется конкретной операционной системой. В дальнейшем подразумевается, что в оперативной памяти ЭВМ имеется готовый к работе модуль программы RRSU.

В одном задании можно провести расчет сразу нескольких вариантов исходных концентраций базисных частиц, но только при одном наборе уравнений базисных реакций.

Исходные данные вводятся в следующем порядке:

LO, N, MS — по формату I4.

LO — число вариантов концентраций базисных частиц.

$N$  — число базисных частиц.

$NS$  — общее число частиц (число уравнений базиса, включая формальные реакции).

Затем вводится построчно информация о неформальных реакциях:

$\lg K_i$	$v_{i1} \ v_{i2} \ v_{i3} \ \dots \ v_{iN}$
Формат F 8.3	Формат F 4.2

$\lg K_i$  — десятичный логарифм константы равновесия  $i$ -той реакции.  $v_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты реакций.

Ввод  $\lg K_i$  и  $v_{ij}$  формальных реакций осуществляется автоматически, поэтому в исходных данных записывать формальные реакции не следует. Ввод общих концентраций базисных частиц осуществляется построчно в порядке:

$c_{kb1} \ c_{kb2} \ \dots \ c_{kbN}$  по формату E 8.3

$c_{kbj}$  — общая концентрация  $j$ -той частицы базиса в  $k$ -том варианте.

При вводе величин  $c_{kb}$  по формату E 8.3 удобно пользоваться сокращенной записью числа. Например,

Число	Запись числа при вводе
10,35	□□□ 10.35
1,035	□□□ 1.035
$1,035 \cdot 10^{-3}$	□ 1.035-3
$1,035 \cdot 10^{-25}$	1.035-25

Символ □ означает пробел.

Максимально допустимое число базисных частиц  $N=10$ , общее число частиц  $NS=40$ , число вариантов  $LO=99$ . Эти ограничения связаны с размерами массивов памяти, отведенных в операторе DIMENSION программы для соответствующих величин.

**Пример 3.1.** Проведем расчет равновесного состава растворов, полученных при смешении 100,0 мл 0,1000 моль/л раствора  $Na_3PO_4$  и 10,00 мл 0,1000 моль/л раствора  $HCl$  (первый вариант), а также 100,0 мл 0,1000 моль/л раствора  $Na_3PO_4$  и 200,0 мл 0,1000 моль/л раствора  $HCl$  (второй вариант).

Расчет будем проводить в базисе (3.3).

Частица базиса	Продукты	$\lg K$
$PO_4^{3-} \quad H^+$		
1      1	$HPO_4^{2-}$	12,00
1      2	$H_2PO_4^-$	19,21
1      3	$H_3PO_4$	21,36
0     -1	$OH^-$	-14,00

Значения  $\lg K$  взяты из справочника.

Число вариантов концентраций — 2

Число частиц базиса — 2

Общее число частиц — 6

### Общие концентрации базисных частиц

	$C_{PO_4^{3-}}$	$C_{HCl}$
1-й вариант	0,0909	0,00909
2-й вариант	0,0333	0,06666

Размещение данных на стандартном бланке ЕС ЭВМ выглядит следующим образом:

2 2 6  
 12.00 1. 1.  
 19.21 1. 2.  
 21.36 1. 3.  
 -14. 0 -1.  
 9.09-2 9.09-3  
 3.333-2 6.666-2

Исходные данные после соответствующих служебных операторов задания вводятся в ЭВМ с перфокарт или с дисплея.

Результаты расчета выводятся печатающим устройством на бумажную ленту. В распечатке содержится не только результаты расчета, но и исходные данные для проверки их правильности. Распечатка результатов расчета системы  $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{HCl}$  дана в табл. 18. Курсивом выделены вписанные в распечатку комментарии.

**Таблица 18. Машинная расечатка задания по расчету  
равновесных составов  
в системе  $\text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{HCl}$**

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА РАСТВОРОВ ПО ПРОГРАММЕ  
«RRSU»

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ  
ВАРИАНТОВ — 2, БАЗИСНЫХ ЧАСТИЦ — 2, ОБЩЕЕ ЧИСЛО ЧАСТИЦ — 6

N LOG K СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

	$PO_4^{3-}$	$H^+$	
1)	.000 1.0	.0	$PO_4^{3-}$
2)	.000 .0	1.0	$H^+$
3)	12.000 1.0	1.0	$HPO_4^{2-}$
4)	19.210 1.0	2.0	$H_2PO_4^-$
5)	21.360 1.0	3.0	$H_3PO_4$
6)	-14.000 .0	-1.0	$OH^-$

## Н ВАР. ОБЩИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ БАЗИСНЫХ ЧАСТИЦ

$PO_4^{3-}$	$H^+$
1) 9.090E-02	9.090E-03
2) 3.333E-02	6.666E-02

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

### Н ВАР. РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ

	$PO_4^{3-}$	$H^+$	$HPO_4^{2-}$	$H_2PO_4^-$	$H_3PO_4$	$OH^-$
1)	6.120E-02	4.851E-13	2.970E-02	2.337E-07	1.602E-17	2.061E-02
2)	5.679E-12	1.896E-05	1.077E-04	3.313E-02	8.876E-05	5.272E-10

### 3.2. РАСЧЕТЫ КРИВЫХ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИХ ТИТРОВАНИЙ С УЧЕТОМ ВОЗМОЖНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРЕ

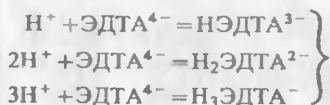
Расчет равновесного состава раствора на ЭВМ по методу Бринкли применим для системы практически любой степени сложности, поэтому программа RRSU позволяет проводить строгие расчеты с учетом возможных взаимодействий в системе. Наиболее эффективно применение машинного расчета при построении кривых комплексонометрических титрований, для выбора оптимальных условий проведения селективного титрования, т. е. определения компонента в присутствии мешающих веществ.

В качестве примера разберем расчет кривой титрования 0,010 моль/л раствора  $\text{ZnCl}_2$  0,010 моль/л раствором  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$  с индикатором эриохромом черный Т ( $\text{H}_3\text{Ind}$ ) в среде аммонийного буферного раствора. Концентрацию индикатора примем равной  $c_{\text{H}_3\text{Ind}} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, концентрации компонентов буферного раствора —  $c_{\text{NH}_3} = 0,16$  моль/л,  $c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,22$  моль/л. При этом соотношении концентраций  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  выпадение осадка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  не происходит (см. пример 4 в разделе 2.2.4). Исходный объем титруемого раствора  $V_{\text{исх}} = 100,0$  мл. Расчет проведем в области скачка титрования, т. е. для объемов титранта  $V_T = 90 \dots 110$  мл.

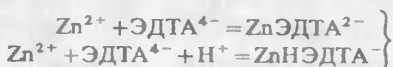
Уравнения химических реакций, протекающих в системе, в виде матрицы стехиометрических коэффициентов базисных реакций даны в табл. 19. В обычной записи они имеют вид:



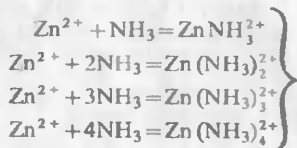
кислотно-основное равновесие компонентов буферного раствора



кислотно-основные равновесия титранта  $\text{ЭДТА}^{4-}$



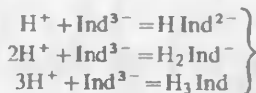
комплексобразование  $\text{Zn}^{2+}$  с титрантом  $\text{ЭДТА}^{4-}$



комплексобразование  $\text{Zn}^{2+}$  с компонентом буфера  $\text{NH}_3$



комплексобразование  $\text{Zn}^{2+}$  с индикатором

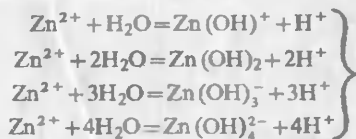


кислотно-основные равновесия индикатора



ионизация воды





кислотная диссоциация аква-ионов  $\text{Zn}^{2+}$

Матрица стехиометрических коэффициентов и значения  $\lg K$  приведены в табл. 19.

Таблица 19. Матрица стехиометрических коэффициентов и значения  $\lg K$  реакций при титровании  $\text{ZnCl}_2$  раствором  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$

Базисные частицы*					Продукты	$\lg K$
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ЭДТА}^{4-}$	$\text{NH}_3$	$\text{H}^+$	$\text{Ind}^{3-}$		
0	0	1.	1.	0	$\text{NH}_4^+$	9.24
0	1.	0	1.	0	$\text{HЭДТА}^{3-}$	10.26
0	1.	0	2.	0	$\text{H}_2\text{ЭДТА}^{2-}$	16.42
0	1.	0	3.	0	$\text{H}_3\text{ЭДТА}^-$	19.09
1.	1.	0	0	0	$\text{ZnЭДТА}^{2-}$	16.26
1.	1.	0	1.	0	$\text{ZnHЭДТА}^-$	19.26
1.	0	1.	0	0	$\text{ZnNH}_3^+$	2.18
1.	0	2.	0	0	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^+$	4.43
1.	0	3.	0	0	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^+$	6.74
1.	0	4.	0	0	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	8.7
1.	0	0	0	1.	$\text{ZnInd}^-$	12.9
0	0	0	1.	1.	$\text{HInd}^{2-}$	11.15
0	0	0	2.	1.	$\text{H}_2\text{Ind}^-$	17.9
0	0	0	3.	1.	$\text{H}_3\text{Ind}$	21.8
0	0	0	-1	0	$\text{OH}^-$	-14.00
1.	0	0	-1.	0	$\text{Zn}(\text{OH})^+$	-7.69
1.	0	0	-2.	0	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	-16.81
1.	0	0	-3.	0	$\text{Zn}(\text{OH})_3^-$	-27.69
1.	0	0	-4	0	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	-38.30

\*Неявная базисная частица  $\text{H}_2\text{O}$  в таблице не указана.

Общие концентрации базисных частиц, задаваемых в расчет, находим по следующим формулам:

$$c_{\text{Zn}^{2+}}^{\circ} = \frac{c_{\text{ZnCl}_2}^{\text{исх}} V_{\text{исх}}}{V_{\text{исх}} + V_{\text{T}}}; \quad c_{\text{ЭДТА}^{4-}}^{\circ} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}}^{\text{исх}} V_{\text{T}}}{V_{\text{исх}} + V_{\text{T}}}$$

$$c_{\text{NH}_3}^{\text{св}} = \frac{(c_{\text{NH}_3}^{\text{св}} + c_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{\text{св}}) V_{\text{исх}}}{V_{\text{исх}} + V_T},$$

$$c_{\text{H}^+}^{\text{св}} = \frac{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}^{\text{св}} V_{\text{исх}} + 2c_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}}^{\text{св}} V_T}{V_{\text{исх}} + V_T}$$

(пренебрегаем малой добавкой в концентрацию  $\text{H}^+$  от вводимого индикатора в форме  $\text{H}_3\text{Ind}$ )

$$c_{\text{Ind}^{3-}}^{\text{св}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{Ind}}^{\text{св}} \cdot V_{\text{исх}}}{V_{\text{исх}} + V_T}$$

Числовые значения концентраций приведены в табл. 20.

Таблица 20. Общие концентрации базисных частиц для расчета равновесных составов при титровании  $\text{ZnCl}_2$  раствором  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$

$V_T$ , мл	Общие концентрации, моль/л				
	$(\text{Zn}^{2+}) \cdot 10^3$	$(\text{ЭДТА}^{4-}) \cdot 10^3$	$\text{NH}_3$	$\text{H}^+$	$(\text{Ind}^{3-}) \cdot 10^3$
90,0	5,263	4,737	0,2000	0,1253	1,053
95,0	5,128	4,872	0,1949	0,1226	1,026
99,0	5,025	4,975	0,1910	0,1205	1,005
99,9	5,003	4,997	0,1901	0,1201	1,001
100,0	5,000	5,000	0,1900	0,1200	1,000
100,1	4,998	5,002	0,1899	0,1200	0,999
101,0	4,975	5,025	0,1891	0,1195	0,9950
105,0	4,878	5,122	0,1854	0,1176	0,9756
110,0	4,762	5,238	0,1810	0,1152	0,9524

Исходные данные (число вариантов — 9, число базисных частиц — 5, общее число частиц — 24,  $\lg K$  и  $v_{ij}$  неформальных реакций из табл. 19, общие концентрации частиц базиса из табл. 20) вводим в ЭВМ и проводим расчет по программе RRSU.

Результаты расчета даны в табл. 21. В этой таблице приведены равновесные концентрации только тех частиц, которые представляют интерес для аналитических целей. В частности, не приведены концентрации цинк-аммиачных комплексов.

Как видно из табл. 22, до точки эквивалентности весь индикатор практически нацело связан в комплекс  $\text{ZnInd}^-$  красного цвета, концентрации других форм индикатора ничтожно малы. Титруемый раствор до точки эквивалентности будет окрашен в красный цвет.

После точки эквивалентности доминирующей формой существования индикатора в растворе является частица  $\text{HInd}^{2-}$  синего цвета. Поскольку концентрации частиц  $\text{ZnInd}^-$ ,  $\text{Ind}^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{Ind}^-$  красного или оранжевого цвета в сотни раз меньше, раствор будет окрашен в синий цвет. Как видно из рис. 10, изменение концентраций  $\text{ZnInd}^-$  и  $\text{HInd}^{2-}$  в области скачка титрования достаточно резкое. Соотношение концентраций окрашенных форм  $[\text{ZnInd}^-]:[\text{HInd}^{2-}]$  в точках 99,9 мл, 100,0 мл и 100,1 мл соответственно равны 1,4:1; 1:5,4 и 1:15,5.

Таблица 21. Изменение равновесного состава раствора при титровании  $ZnCl_2$  раствором  $Na_2H_2EDTA$ 

$V_T$ , мл	Равновесные концентрации, моль/л					
	$Zn^{2+}$	$Zn \Delta DTA^{2-}$	$Zn Ind^{-}$	$Ind^{3-}$	$H Ind^{2-}$	$H_2 Ind^{-}$
90,0	$3,160 \cdot 10^{-8}$	$4,737 \cdot 10^{-3}$	$1,052 \cdot 10^{-5}$	$4,192 \cdot 10^{-11}$	$5,872 \cdot 10^{-9}$	$3,275 \cdot 10^{-11}$
95,0	$1,620 \cdot 10^{-8}$	$4,872 \cdot 10^{-3}$	$1,025 \cdot 10^{-5}$	$7,963 \cdot 10^{-11}$	$1,112 \cdot 10^{-8}$	$6,185 \cdot 10^{-11}$
99,0	$2,786 \cdot 10^{-9}$	$4,975 \cdot 10^{-3}$	$9,986 \cdot 10^{-6}$	$4,511 \cdot 10^{-10}$	$6,283 \cdot 10^{-8}$	$3,483 \cdot 10^{-10}$
99,9	$2,487 \cdot 10^{-11}$	$4,997 \cdot 10^{-3}$	$5,861 \cdot 10^{-6}$	$2,966 \cdot 10^{-8}$	$4,137 \cdot 10^{-6}$	$2,297 \cdot 10^{-8}$
100,0	$3,262 \cdot 10^{-12}$	$4,998 \cdot 10^{-3}$	$1,552 \cdot 10^{-6}$	$5,987 \cdot 10^{-8}$	$8,342 \cdot 10^{-6}$	$4,628 \cdot 10^{-8}$
100,1	$1,131 \cdot 10^{-12}$	$4,997 \cdot 10^{-3}$	$5,974 \cdot 10^{-7}$	$6,650 \cdot 10^{-8}$	$9,280 \cdot 10^{-6}$	$5,154 \cdot 10^{-8}$
101,0	$1,037 \cdot 10^{-13}$	$4,975 \cdot 10^{-3}$	$5,770 \cdot 10^{-8}$	$7,007 \cdot 10^{-8}$	$9,768 \cdot 10^{-6}$	$5,421 \cdot 10^{-8}$
105,0	$2,097 \cdot 10^{-14}$	$4,878 \cdot 10^{-3}$	$1,143 \cdot 10^{-8}$	$6,862 \cdot 10^{-8}$	$9,622 \cdot 10^{-6}$	$5,372 \cdot 10^{-8}$
110,0	$1,053 \cdot 10^{-14}$	$4,762 \cdot 10^{-3}$	$5,587 \cdot 10^{-9}$	$6,676 \cdot 10^{-8}$	$9,399 \cdot 10^{-6}$	$5,268 \cdot 10^{-8}$

## 3.3. РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ ОСАДКОВ В СЛОЖНЫХ СИСТЕМАХ

Растворимость осадков зависит от избыточной концентрации одноименного иона, от кислотности раствора (если ионы осаждаемого соединения проявляют кислотно-основные свойства), от концентрации ионов-комплексантов, от величины ионной силы раствора и температуры. Создание условий, обеспечивающих наименьшую растворимость осадков, важно для практических целей, например, при гравиметрических определениях. В ряде случаев расчет оптимальных условий осаждения достаточно просто выполняется «вручную», а машинные методы целесообразно использовать для сложных систем. В качестве примера применения программы RRSU рассмотрим решение следующей задачи.

Найти концентрацию соляной кислоты, обеспечивающую наименьшую растворимость осадка  $AgCl$ .

Следует учесть, что при избыточной концентрации  $Cl^-$  в системе образуются растворимые хлоридные комплексные соединения серебра состава  $AgCl_{p-p}$ ,  $AgCl_{2p-p}^-$ ,  $AgCl_{3p-p}^{2-}$  и  $AgCl_{4p-p}^{3-}$ .

Матрица стехиометрических коэффициентов и значения  $lgK$  приведены в табл. 21. В этой системе базисная частица только одна —  $Cl^-$ . Твердая фаза  $AgCl \downarrow$  в набор базисных частиц не включена, однако подразумевается, что  $AgCl \downarrow$

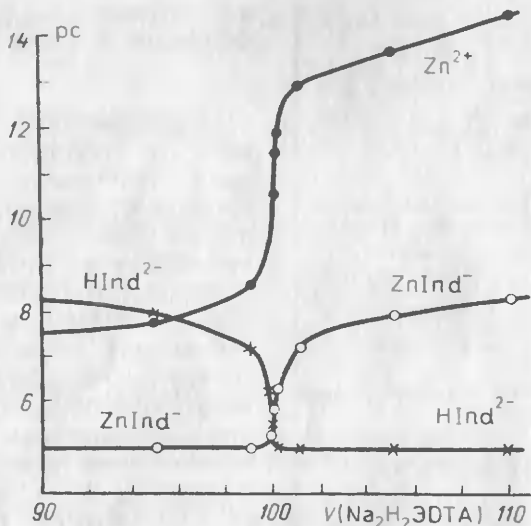
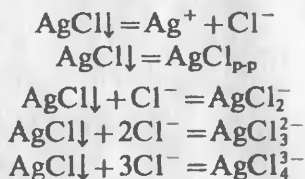


Рис. 10. Изменение концентраций частиц  $Zn^{2+}$ ,  $HInd^{2-}$ ,  $ZnInd^{-}$  в области скачка титрования,  $pc = -\lg c$

участвует в реакциях. Уравнения реакций, представленные в табл. 22 в виде матрицы стехиометрических коэффициентов, в обычной записи имеют вид:



Константы равновесия реакций образования хлоридных комплексов в растворе находятся комбинацией данных по константам устойчивости соответствующих комплексов и величиной  $PP_{AgCl}$ . Например, константа равновесия реакции  $AgCl \downarrow = AgCl_{p-p}$  равна  $K = \beta_{AgCl} PP_{AgCl}$ .

Общая концентрация базисной частицы  $Cl^{-}$  равна концентрации  $HCl$ . В данном случае концентрация  $Cl^{-}$  не является аналитической концентрацией. Аналитическая концентрация увеличивается за счет растворимости осадка:

$$c_{Cl^{-}}^{анал} = [Cl^{-}] + [AgCl] + 2[AgCl_2^{-}] + 3[AgCl_3^{2-}] + 4[AgCl_4^{3-}]$$

Таблица 22. Матрица стехиометрических коэффициентов  
и  $\lg K$  реакций в системе  $\text{AgCl} \downarrow - \text{HCl}$

Базисная частица $\text{Cl}^-$	Продукты	$\lg K$
-1.	$\text{Ag}^+$	-9,75
0	$\text{AgCl}$	-6,71
1.	$\text{AgCl}_2^-$	-4,71
2.	$\text{AgCl}_3^{2-}$	-4,71
3.	$\text{AgCl}_4^{3-}$	-4,45

Общая концентрация базисной частицы  $\text{Cl}^-$ , принимаемая для расчета, должна соответствовать уравнению материального баланса (3.10):

$$c_{\text{Cl}}^{\circ} = [\text{Cl}^-] - [\text{Ag}^+] + 0[\text{AgCl}] + 1[\text{AgCl}_2^-] + 2[\text{AgCl}_3^{2-}] + 3[\text{AgCl}_4^{3-}]$$

Этот баланс учитывает только те хлорид-ионы  $\text{Cl}^-$ , которые внесены в систему с соляной кислотой. Для расчета возьмем следующие значения:

$$c_{\text{Cl}}^{\circ} = c_{\text{HCl}}^{\circ} = 0; 1 \cdot 10^{-5}; 1 \cdot 10^{-4}; 1 \cdot 10^{-3}; 1 \cdot 10^{-2}; 0,1 \text{ моль/л.}$$

Исходные данные вводим в ЭВМ и проводим расчет по программе RRSU. Результаты расчета приведены в табл. 23. Растворимость рассчитана «вручную» по формуле

$$S_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}].$$

График зависимости растворимости  $\text{AgCl}$  от концентрации  $\text{HCl}$  в растворе показан на рис. 11. Видно, что минимум растворимости соответствует  $c_{\text{HCl}}^{\circ} = 1 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

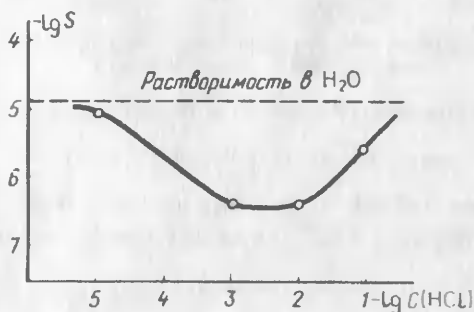


Рис. 11. Зависимость растворимости  $\text{AgCl}$  от концентрации  $\text{HCl}$  в растворе

Таблица 23. Равновесные концентрации в системе  $\text{AgCl} \downarrow - \text{HCl}$ 

$c_{\text{HCl}}$ моль/л	Концентрации, моль/л				
	$[\text{Ag}^+]$	$[\text{AgCl}]$	$[\text{AgCl}_2^-]$	$[\text{AgCl}_2^{2-}]$	растворимость, $S$
0	$1,333 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-15}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$9,241 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$7,2 \cdot 10^{-15}$	$9,44 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1,748 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1,778 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$3,92 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$1,778 \cdot 10^{-8}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-9}$	$4,10 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$1,778 \cdot 10^{-9}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$2,34 \cdot 10^{-6}$

### 3.4. РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

В фотометрическом анализе в большинстве случаев используются окрашенные комплексные соединения. Возможности фотометрических методов во многом зависят от условий проведения анализа: концентрации реагентов, наличия конкурирующих ионов-комплексантов, кислотности раствора и т. д.

**Пример.** Для фотометрического определения  $\text{Fe(III)}$  в технической  $\text{H}_2\text{SO}_4$  используют комплексное соединение  $\text{Fe(III)}$  с сульфосалициловой кислотой  $\text{Fe(SSal)}_3^{6-}$ . Для анализа берут пробу  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотность  $\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$ ) массой 5,0000 г, помещают в колбу вместимостью 100,0 мл, добавляют раствор  $\text{H}_3\text{SSal}$  до соотношения  $c_{\text{H}_3\text{SSal}} : c_{\text{Fe}} \approx 100 : 1$  ( $c_{\text{Fe}} \sim 10^{-4}$  моль/л), раствор  $\text{NH}_3$  (с массовой долей 10%) и доводят водой до метки. Рассчитать объем раствора  $\text{NH}_3$ , обеспечивающий оптимальные условия фотометрического определения.

Для расчета примем, что раствор технической  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержит массовую долю  $\sim 1 \cdot 10^{-3}\%$  железа. Концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  после разбавления составит  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Концентрацию  $\text{H}_3\text{SSal}$  возьмем равной  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л (примерно в 100 раз больше, чем концентрация  $\text{Fe}^{3+}$ ). Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с плотностью  $1,83 \text{ г/см}^3$  равна 17,47 моль/л. После разбавления

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{конц}} \cdot m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 100,0} = \frac{17,47 \cdot 5,000}{1,83 \cdot 100,0} = 0,477 \text{ моль/л.}$$

Для полной нейтрализации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  требуется концентрация  $\text{NH}_3$ :

$$c_{\text{NH}_3} = 2c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 0,477 = 0,954 \text{ моль/л.}$$

Кроме того, аммиак необходим для нейтрализации  $\text{H}_3\text{SSal}$ , чтобы обеспечить достаточную концентрацию  $\text{SSal}^{3-}$ -ионов для связывания  $\text{Fe}^{3+}$  в комплексе  $\text{Fe(SSal)}_3^{6-}$ .

Для расчета примем следующие значения общей концентрации  $\text{NH}_3$ : 0,95; 1,0; 1,2; 1,5; 2,0 моль/л.

Матрица стехиометрических коэффициентов возможных реакций дана в табл. 24.

Общие концентрации базисных частиц приведены в табл. 25. Концентрация  $H^+$  рассчитана по соотношению:  $c_{H^+} = 2c_{H_2SO_4} + 3c_{H_3SSal}$ . Вводим исходные данные в ЭВМ и проводим расчет равновесных составов по программе RRSU. Рассчитанные на ЭВМ равновесные концентрации частиц, представляющие интерес для решения поставленной задачи, приведены в табл. 26.

Таблица 24. Матрица стехиометрических коэффициентов в  $\lg K$  равновесия реакций в системе  $Fe^{3+} - H_3SSal - NH_3$

Базисные частицы				Продукты	$\lg K$
$Fe^{3+}$	$SSal^{3-}$	$H^+$	$NH_3$		
1.	1.	0	0	$FeSSal$	14.05
1.	2.	0	0	$Fe(SSal)_2^{3-}$	24.33
1.	3.	0	0	$Fe(SSal)_3^{6-}$	31.10
1.	0	-1.	0	$FeOH^{2+}$	-2.13
1.	0	-2.	0	$Fe(OH)_2^+$	-6.83
1.	0	-3.	0	$Fe(OH)_3_{p-p}$	-11.33
0	0	1.	1.	$NH_4^+$	9.24
0	1.	1.	0	$HSSal^{2-}$	11.76
0	1.	2.	0	$H_2SSal^-$	14.21
0	0	-1.	0	$OH^-$	-14.00

Таблица 25. Общие концентрации базисных частиц, моль/л

$Fe^{3+}$	$SSal^{3-}$	$H^+$	$NH_3$
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	1,015	0,95
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	1,015	1,00
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	1,015	1,20
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	1,015	1,50
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	1,015	2,00

Таблица 26. Равновесные составы растворов в системе  $Fe^{3+} - H_2SSal - NH_3$

$c_{NH_3}$ , моль/л	Равновесные концентрации, моль/л			$\alpha = \frac{[Fe(SSal)_3^{6-}]}{c_{Fe}}$	pH
	$[OH^-]$	$[Fe^{3+}]$	$[Fe(SSal)_3^{6-}]$		
0,95	$3,65 \cdot 10^{-13}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$4,45 \cdot 10^{-11}$	$2,23 \cdot 10^{-7}$	1,56
1,00	$7,68 \cdot 10^{-7}$	$6,00 \cdot 10^{-18}$	$1,989 \cdot 10^{-4}$	0,9945	6,89
1,20	$3,57 \cdot 10^{-6}$	$6,04 \cdot 10^{-23}$	$2,000 \cdot 10^{-4}$	1,000	8,55
1,50	$8,80 \cdot 10^{-6}$	$4,04 \cdot 10^{-24}$	$2,000 \cdot 10^{-4}$	1,000	8,94
2,00	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$5,14 \cdot 10^{-25}$	$2,000 \cdot 10^{-4}$	1,000	9,24

Как видно из данных этой таблицы, произведение  $[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$  во всех случаях много меньше табличного значения произведения растворимости  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $\text{IP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 6,3 \cdot 10^{-38}$ ). При концентрации  $\text{NH}_3$  свыше 1,2 моль/л ионы  $\text{Fe}^{3+}$  практически нацело связаны в комплекс  $\text{Fe}(\text{SSal})_3^{6-}$ , что и необходимо для фотометрического определения  $\text{Fe}(\text{III})$ .

Таким образом, минимальную концентрацию  $\text{NH}_3$  примем равной 1,2 моль/л.

Раствору  $\text{NH}_3$  с массовой долей 10% соответствует молярная концентрация  $\text{NH}_3$  5,6 моль/л.

Объем раствора  $\text{NH}_3$  находим по формуле

$$V_{\text{NH}_3}^{\text{расч}} = \frac{c_{\text{NH}_3}^{\text{расч}} V}{c_{\text{NH}_3}^{\text{вкл}}} = \frac{1,2 \cdot 100,0}{5,6} = 21,4 \text{ мл.}$$

Можно взять раствора  $\text{NH}_3$  и больше, по крайней мере в полтора раза, не опасаясь выпадения осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### 3.5. ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОГРАММЫ RRSU

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по термодинамическим характеристикам химических реакций, что позволяет строить математические модели сложных многокомпонентных систем и изучать их поведение расчетным путем. В аналитической химии можно изучать математические модели анализируемой системы с целью планирования эксперимента при разработке методики анализа многокомпонентных объектов природного и технического происхождения. Физико-химическое поведение таких систем при изменении кислотности среды, при введении аналитических реагентов можно предсказать на основе расчета равновесного состава с учетом возможных взаимодействий в системе.

При изучении новых аналитических реагентов (индикаторов, осадителей, титрантов, маскирующих реагентов) с целью определения их констант кислотной или основной диссоциации, произведения растворимости их солей или констант устойчивости комплексных соединений с катионами металлов подпрограмма расчета равновесных составов может входить в структуру универсальных программ обработки данных потенциометрических, фотометрических, калориметрических и других методов изучения равновесий в растворах. Алгоритмы построения таких программ описаны в литературе [12, 13].



## ЛИТЕРАТУРА

1. Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии. — Л.: Химия, 1984.
2. Бугаевский А. А. Расчеты химических равновесий в растворе. — Харьков: Вища Школа, 1980.
3. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. — М.: Высшая школа, 1989. Ч. 1
4. Виленкин Н. Я. Метод последовательных приближений. — М.: Наука, 1968.
5. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. — Л.: Химия, 1984.
6. Худсон Д. Статистика для физиков. — М.: Мир, 1970.
7. Дьяконов В. П. Справочник по расчетам на микрокалькуляторах. — М.: Наука, 1985.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1979.
9. Термические константы веществ/Под ред. В. П. Глушко. — М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965 — 1982, вып. I—X.
10. Справочник химика/Под ред. Б. П. Никольского. — М.: Химия, 1964. Т. 1.
11. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций. А. А. Бугаевский, Т. П. Мухина. — В кн.: Математика в химической термодинамике. — Новосибирск: Наука, 1980.
12. Бородин В. А., Козловский Е. В., Васильев В. П. Обработка результатов калориметрических измерений на ЭЦВМ при изучении сложных равновесий в растворах. — Неорган. химия, 1982, т. 27, вып. 9, с. 2169—2172.
13. Бородин В. А., Васильев В. П., Козловский Е. В. Пакет универсальных программ для обработки экспериментальных данных при изучении сложных равновесий в растворах. — В кн.: Математические задачи химической термодинамики. — Новосибирск: Наука, 1985. С. 219—226.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## Текст программы RRSU

C

C \* ПРОГРАММА РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА РАСТВОРОВ  
«RRSU» \*

C

```

DIMENSION RP (40, 99), CO (10, 99), V (40, 10), CONST (40)
READ (5, 1) LO, N, NS
C * LO — ЧИСЛО ВАРИАНТОВ, N — ЧИСЛО БАЗИСНЫХ ЧАСТИЦ
NS — ОБЩЕЕ ЧИСЛО ЧАСТИЦ
1  FORMAT (20I4)
WRITE (6, 100) LO, N, NS
100  FORMAT ('РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА РАСТВОРОВ ПО
ПРОГРАММЕ ',
* '«RRSU», //T 20, ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ', /'ВАРИАНТОВ —', I3,
* 'БАЗИСНЫХ ЧАСТИЦ —', I3, ', ОБЩЕЕ ЧИСЛО ЧАСТИЦ —', I3)
IF (LO. LE. 99. AND. N. LE. 10. AND. NS. LE. 40) GOTO 102
WRITE (6, 101)
101  FORMAT (' ПРЕВЫШЕНА РАЗМЕРНОСТЬ ЗАДАНИЯ, ДОЛЖНО
БЫТЬ: ',
* ' LO <= 99, N <= 10, NS <= 40')
GOTO 25
102  WRITE (6, 60)
60  FORMAT (/2X, 'N', 4X, 'LOG K', 7X, 'СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ
КОЭФФИЦИЕНТЫ'//)
DO 2 I=1, NS
IF (I. GT. N) GOTO 11
CONST (I)=0.
DO 12 J=1, N
V (I, J)=0.
IF (I. EQ. J) V (I, J)=1.
12  CONTINUE
GOTO 13
11  READ (5, 3) CONST (I), (V (I, J), J=1, N)
13  WRITE (6, 4) I, CONST (I), (V (I, J), J=1, N)
2  CONTINUE
C * CONST — LOG КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ, V —
СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ
C * НЕФОРМАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ
3  FORMAT (F8. 3, 10F4. 2)
4  FORMAT (I4, ')', F7.3, 10F5. 1)
WRITE (6, 6)
6  FORMAT (/ ' N VAR. ', 10X, 'ОБЩИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ
БАЗИСНЫХ ЧАСТИЦ'//)

```

DO 203 J=1, LO  
 READ (5, 5) (CO (I, J), I=1, N)  
 WRITE (6, 7) J, (CO (I, J), I=1, N)

203 CONTINUE  
 C \* CO — ОБЩИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ БАЗИСНЫХ ЧАСТИЦ  
 5 FORMAT (10 E8. 3)  
 7 FORMAT (13, ' '), IP10E11.3)  
 DO 51 L=1, LO  
 DO 51 J=1, NS  
 RP (J, L)=0.  
 51 CONTINUE  
 CALL BASISU (RP, CO, V, CONST, N, NS, LO, IER, L)  
 IF (IER. EQ. 0) GOTO 20  
 WRITE (6, 41) L, IER  
 41 FORMAT ('АВАРИЙНЫЙ ОСТАНОВ В ПРОГРАММЕ «BASISU»/'  
 \* 'ВАРИАНТ N', 13, ' ', ПАРАМЕТР ОШИБКИ IER =', 12)  
 20 WRITE (6, 21)  
 21 FORMAT (//, T20, 'РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА'// ' N VAR. ',  
 \* T10, 'РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТОВ  
 РЕАКЦИЙ')  
 DO 22 I=1, LO  
 WRITE (6, 23) I, (RP (J, I), J=1, NS)  
 22 CONTINUE  
 23 FORMAT (' ', 12, ' '), IP10E11.3,/(4X, 1P 10E 11.3))  
 25 STOP  
 END  
 SUBROUTINE BASISU (RP, CO1, V1, CONST1, N, NS, LO, IER, L)

C  
 C ПОДПРОГРАММА РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА  
 РАСТВОРОВ МЕТОДОМ БРИНКЛИ \*

C  
 DIMENSION RC (10), CO (10), CO1 (10, 99), V (40, 10), V1 (40, 10),  
 \* CONST (40), RP (40, 99), G (10), DG (55), RM (40), CONST1 (1)  
 COMMON /BAS/ V, CO, CONST

C RP — КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ, CO1 — ОБЩИЕ  
 КОНЦЕНТРАЦИИ ЧАСТИЦ \*  
 C БАЗИСА, V1 — СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ,  
 CONST1 — ЛОГАРИФМЫ КОНСТАНТ \*  
 C РАВНОВЕСИЯ, N — ЧИСЛО БАЗИСНЫХ ЧАСТИЦ, NS — ОБЩЕЕ  
 ЧИСЛО ЧАСТИЦ, \*  
 C LO — ЧИСЛО ВАРИАНТОВ РАСЧЕТА, IER — ПАРАМЕТР ОШИБКИ,  
 L — НОМЕР ВАРИАНТА, \*  
 C РАССЧИТАННОГО С ОШИБКОЙ \*

C  
 L=1  
 EPSO=1. E — 6 1.E-4  
 30 DO 200 I=1, N  
 CO (I)=CO1 (I, L)  
 DO 200 J=1, NS  
 V (J, I)=V1 (J, I)  
 200 CONTINUE  
 DO 201 I=1, NS  
 201 CONST (I)=CONST1 (I) \* 2.3026  
 LF=1

C \* ПЕРЕХОД НА ОПТИМИЗАЦИЮ БАЗИСА  
 CALL OPTIMUM (N, NS)

C \* ЗАДАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ БАЗИСНЫХ  
 ЧАСТИЦ

```

DO 401 I=1, N
DO 402 J=1, NS
IF (V (J, I). NE.1.) GOTO 402
DO 403 II=1, N
IF (I. EQ. II) GOTO 403
IF (V (J, II). NE.0.) GOTO 402
403 CONTINUE
A=1. E-7
IF (CO (I). GT.0.) A=CO (I)
RC (I)=ALOG (A)
GOTO 401
402 CONTINUE
401 CONTINUE
C *РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ
19 DO 1 I=1, NS
SUM=0.
DO 2 J=1, N
2 SUM1=SUM1+V (I, J)*RC (J)
1 RP (I, L)=EXP (CONST (I)+SUM1)
GMAX=0.
C *РАСЧЕТ НЕВЯЗОК (G) МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ И ИХ
ПРОИЗВОДНЫХ
C *(DG) ПО RC
K=0
DO 3 J=1, N
SUM=0.
DO 4 I=1, NS
RM (I)=V (I, J)*RP (I, L)
4 SUM=SUM+RM (I)
\ GJ=CO (J)
G (J)=SUM-GL
GJ=ABS (G (J))
IF (GJ. GT. GMAX) GMAX=GJ
DO 5 JA=1, J
SUM=0.
DO 6 I=1, NS
GJ=V (I, JA)
SUM=SUM+RM (I)*GJ
6 CONTINUE
K=K+1
5 DG (K)=SUM
3 CONTINUE
C *РАСЧЕТ ПОПРАВКИ К RC МЕТОДОМ НЬЮТОНА
CALL SINV (DG, N, 1. E-5, IER)
CALL MPRD (DG, G, RM, N, N, 1, 0, 1)
C *АНАЛИЗ НА ОКОНЧАНИЕ РАСЧЕТА
SUM=0.
DO 7 I=1, N
IF (ABS (RM (I)). GT. SUM) SUM=ABS (RM (I))
7 CONTINUE
IF (SUM. LT. EPSO) GOTO 17
IF (LF. GT. 50) GO TO 12
C *РАСЧЕТ НОВЫХ ЗНАЧЕНИЙ RC
DO 8 I=1, N
A=1.
IF (ABS (RM (I)). GT. 1.) A=1./ABS (RM(I))
RC (I)=RC (I)-A *RM (I)
8 CONTINUE

```

Handwritten notes and corrections on the code:

- $G(J) = -CO(J)$
- $G(J) = G(J) + RM(I)$
- $GJ = ABS(G(J))$
- $IF \text{ sum} > 0.5 \text{ then}$

```

11 = 11 + 1
GO TO 19
C * АНАЛИЗ ТИПА ОШИБКИ
12 IF (OMAX. LT. 1. E-4) GO TO 14
    IIR = 2
    GO TO 22
13 IF (SUM. LE. 1E-3) GOTO 17
    IIR = 1
    GO TO 22
C * ПЕРехОД НА РАСЧЕТ НОВОГО ВАРИАНТА
14 CONTINUE
    I = I + 1
    IF (I. LE. 10) GO TO 30
    RETURN
END

```

1.E-5

# SUBROUTINE OPTIMUM (N, NS)

## ПРОГРАММА ОПТИМИЗАЦИИ БАЗИСА

```

C
C
C DIMENSION V (40, 10), CO (10), CONST (40), VS (10)
C COMMON /BAS/ V, CO, CONST, VS
C * ПРЕОБРАЗОВАНИЕ В БАЗИС С НЕОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ ОБЩИМИ
  КОНЦЕНТРАЦИЯМИ
    MFL = 0
12 DO 1 I = 1, N
    IF (CO (I). LT. 0.) GOTO 10
1 CONTINUE
    GOTO 13
10 K = 1
    DO 2 J = 1, NS
    IF (V (I, J). LT. 0.) GOTO 11
2 CONTINUE
    WRITE (6, 50) I
50 FORMAT ('АВАРИЙНЫЙ ОСТАНОВ В ПОДПРОГРАММЕ
'ОПТИМУМ'.',
'ОШИБКА В ИСХОДНЫХ ДАННЫХ. ',/
'В СТОЛБЦЕ', I3, 'МАТРИЦЫ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ
'КОЭФФИЦИЕНТОВ',/
'ИЛИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ВЕЛИЧИН'/
STOP
11 MFL = 1
C * ЗАМЕНА БАЗИСНОЙ ЧАСТИЦЫ
14 B = V (I, K)
    BB = CONST (J)
    DO 3 I = 1, N
    VS (I) = V (J, I)
3 CONTINUE
    CALL SMENA (B, BB, K, N, NS)
    IF (MFL. EQ. 1) GOTO 12
13 KFL = 0
C * ПРЕОБРАЗОВАНИЕ В БАЗИС С МИНИМАЛЬНОЙ СУММОЙ LOG K
    DO 4 J = 1, NS
    IF (CONST (J). LE. 0) GOTO 4
    Q = 1. E10
    DO 5 I = 1, N
    IF (V (J, I). LE. 0.) GOTO 5

```

BB, B



# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Основы математических методов, применяемых в химико-аналитических расчетах	4
1.1. Закон действующих масс и основные математические соотношения, характеризующие равновесие в растворе	4
1.1.1. Закон действующих масс	4
1.1.2. Материальный баланс системы	8
1.1.3. Условные константы равновесия	10
1.1.4. Долевое распределение частиц	13
1.1.5. Определение общих концентраций компонентов раствора с заданным равновесным составом	14
1.2. Решение нелинейных уравнений итерационными методами	17
1.3. Решение систем линейных уравнений	19
1.4. Статистическая обработка результатов измерений	21
1.4.1. Оценка случайной погрешности	22
1.4.2. Статистические методы проверки	27
1.4.3. Оценка погрешностей косвенных измерений	32
1.4.4. Метод наименьших квадратов	34
Глава 2. Химико-аналитические расчеты на программируемых микрокалькуляторах типа «Электроника БЗ-34»	38
2.1. Особенности программирования при использовании микрокалькуляторов	38
2.2. Расчет равновесий в гомогенных системах	39
2.2.1. Диаграмма долевого распределения равновесных форм в растворе	39
2.2.2. Расчет равновесных концентраций при заданных общих концентрациях комплексообразователя и лиганда	42
2.2.3. Расчет условно основных равновесий	46
2.2.4. Расчет ионной концентрации реагента, необходимой для создания заданной концентрации одной равновесной формы в растворе	49
2.3. Примеры составления программ для расчета гетерогенных равновесий	55
2.3.1. Растворимость осадка состава $M_n A_m$	56
2.3.2. Расчет растворимости осадка $M_n A_m$ при избытке одноименного иона	58
4. Вспомогательные программы для расчета равновесий в растворах	60
2.4.1. Расчет условных констант равновесия	60
2.4.2. Расчет константных констант равновесия при заданной ионной силе раствора	62
5. Расчет кривых титрования	64
2.5.1. Качественное определение	65

2.5.2. Комплексометрическое титрование . . . . .	68
2.5.3. Осадительное титрование . . . . .	69
2.6. Программы статистической обработки результатов измерений . . . . .	70
2.6.1. Расчет среднего, дисперсии и среднего квадратического отклонения . . . . .	70
2.6.2. Корреляционный анализ . . . . .	71
2.6.3. Обработка нелинейных зависимостей по методу наименьших квадратов . . . . .	73
2.6.4. Аналитический расчет концентраций компонентов смеси окрашенных веществ в фотометрическом анализе . . . . .	77
Глава 3. Химико-аналитические расчеты с применением универсальной ФОРТРАН-программы RRSU . . . . .	81
3.1. Универсальная ФОРТРАН-программа RRSU для расчета концентраций равновесных форм в системах с произвольным числом и стехиометрией реакций . . . . .	81
3.1.1. Сущность метода Бринкля . . . . .	81
3.1.2. Описание программы RRSU . . . . .	90
3.1.3. Особенности подготовки данных для расчета по программе RRSU . . . . .	93
3.1.4. Правила пользования программой RRSU . . . . .	93
3.2. Расчеты кривых комплексометрических титрований с учетом возможных взаимодействий в растворе . . . . .	96
3.3. Расчет растворимости осадков в сложных системах . . . . .	99
3.4. Расчет оптимальных условий фотометрических определений . . . . .	102
3.5. Другие области применения программы RRSU . . . . .	104
Литература . . . . .	105
Приложение. Текст программы RRSU . . . . .	106