

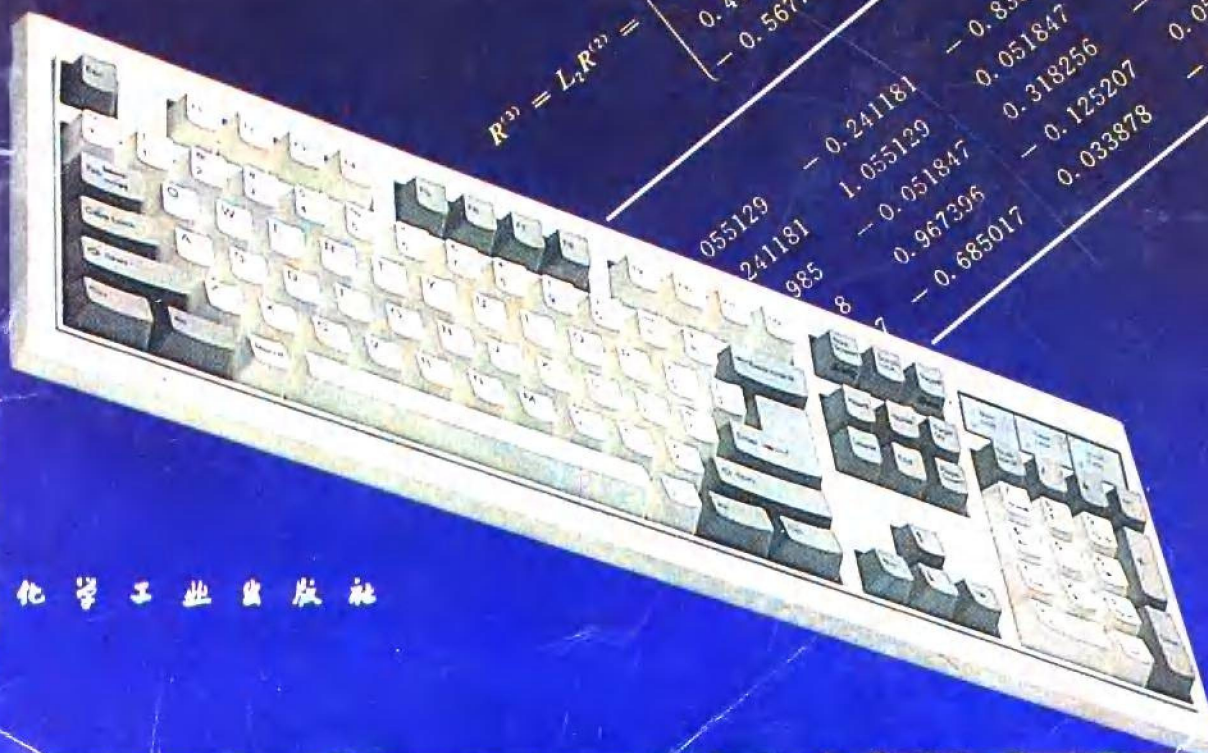
计算机化学

俞斌 编著

$$R^{(1)} = L_1 R^{(0)} = \begin{pmatrix} 0.939757 & 0.010228 & -0.816884 & 0.245455 & 0.529132 \\ -0.010228 & 0.053359 & -0.110504 & 0.972955 & -0.017160 \\ -0.816884 & -0.110504 & 0.999128 & -0.029537 & -0.510412 \\ -0.245455 & 0.972955 & 0.029537 & 1 & 0.821305 \\ 0.529132 & 0.017160 & -0.510412 & 0.821305 & 0.325453 \end{pmatrix}$$

$$R^{(2)} = L_2 R^{(1)} = \begin{pmatrix} 1.066330 & 0.204391 & -0.893654 & 0.460589 & 0.567737 \\ 0.204391 & 18.780350 & -2.242271 & 18.322604 & 0.430415 \\ 0.893654 & 2.242271 & 0.021336 & 2.371435 & 0.000926 \\ 0.460589 & 18.322604 & -2.371435 & 18.9540119 & -0.263182 \\ -0.567737 & -0.430415 & 0.000926 & 0.263182 & 0.0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0.55129 & -0.241181 & -0.83585 & -0.024318 & 0.57413 \\ 241181 & 1.055129 & 0.051847 & -0.967396 & 0.685 \\ 985 & -0.051847 & 0.318256 & -0.125207 & 0.052798 \\ 8 & 0.967396 & -0.125207 & 0.033878 & -0.013896 \\ 7 & -0.685017 & 0.033878 & -0.013896 & 0 \end{pmatrix}$$

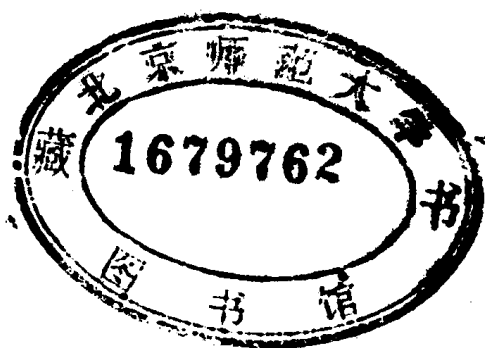


化学工业出版社

计算机化学

俞 斌 编著

川174/15



化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

计算机化学/俞斌编著. —北京:化学工业出版社,1994
ISBN 7-5025-1449-X

I. 计… II. 俞… III. ①电子计算机应用-化学②电子
计算机应用-化学工业 IV. ①06-39②TQ015.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 12683 号

责任编辑:刘 哲 张建茹
封面设计:郑小红

化学工业出版社出版
(北京市朝阳区惠新里 3 号)
北京市通县京华厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本 787×1092 1/16 印张 15 1/4 字数 383 千字
1995 年 1 月第 1 版 1995 年 1 月北京第 1 次印刷
印 数 1—2,500
定 价 19.00 元

前 言

计算机化学是一门新兴的边缘学科,它所涉及的内容极为广泛。要很好地掌握计算机化学,必须具有良好的数学、计算机、化学和化工方面的知识。

本书以计算机在化学、化工中的应用为主,也考虑化学、化工专业人员的数学基础,介绍了一些计算方法。力求做到由浅入深,循序渐进。虽然包括了一些基本概念和理论,但更大的篇幅介绍了近期发展的新概念、新方法和新的研究成果。

本书在南京化工学院是作为化学、化工专业本专科学生和研究生的教材使用的,受到广泛的欢迎。它经过多年的实践和反复修改、充实才得以完成,其中也包括了作者的部分研究成果。

本书从诸多的国内外专著、报告中吸取了很多有益的养分,对他们的贡献,作者表示深深的感谢。

由于本人水平有限,对一些新的发展难免遗漏,错误之处也是难免的,欢迎读者和各位专家批评指正,以便在今后的工作中改进。

本书可作为化学、化工类本科生和研究生的教材或教学参考书,也可作为化学、化工专业的工作和研究人员的参考书。

编 者

1994年3月于南京

目 录

绪 论

第一章 化学平衡与一元方程	3
第一节 近似解的必要性.....	3
第二节 二分法解一元方程.....	5
第三节 Newton-Raphson 切线法.....	12
第四节 迭代法.....	15
第二章 多元混合体系与线性方程组	20
第一节 克莱姆法则.....	20
第二节 高斯(Gauss)消元法.....	20
第三节 多组分的同时测定——AKC 法.....	21
第四节 主元素消去法.....	23
第五节 线性方程组性态与浮点运算的舍入误差.....	27
第六节 Jacobi 迭代法和 Seidel 迭代法.....	30
第七节 残差向量改善迭代.....	34
第三章 超定方程组的解法及在光度法中的应用	40
第一节 最小二乘法.....	40
第二节 超定方程组在多组分分析中的应用.....	42
第三节 吸收矩阵的求法.....	45
第四节 正交设计.....	46
第五节 CPA 法.....	49
第六节 均匀设计.....	54
第四章 分光光度的无约束方法	61
第一节 三波长法.....	61
第二节 导数法.....	67
第三节 因素轮换法.....	70
第四节 卡尔曼滤波法.....	72
第五章 约束化及最优化方法	76
第一节 最优点的空间位置.....	77
第二节 标准形式.....	78
第三节 基本可行解函数值比较法.....	79
第四节 解约束方程组法.....	80
第五节 分光光度法中的线性规划问题.....	86
第六节 单纯形法.....	87
第七节 色谱窗口图解技术.....	90
第八节 调优操作及其应用.....	93

第六章 回归分析及检验	101
第一节 一元线性回归分析.....	101
第二节 一元线性回归的应用.....	104
第三节 多元线性回归.....	109
第四节 逐步回归分析.....	113
第五节 线性拟合的推广及其他形式的拟合.....	123
第六节 二次回归的组合设计.....	130
第七章 化学中的非线性方法	139
第一节 牛顿-高斯法解非线性方程组	139
第二节 三参数拟合方法.....	142
第三节 谱峰分辨.....	146
第四节 动力学法研究非线性体系.....	154
第八章 因子分析	157
第一节 Jacobi 法求实对称矩阵的特征值与特征向量	157
第二节 主因子分析.....	161
第三节 最终因子方差极大正交旋转.....	165
第四节 因子分析计算步骤与应用实例.....	167
第五节 目标因子分析法.....	170
第六节 偏最小二乘法.....	179
第九章 聚类分析	182
第一节 变量与距离.....	183
第二节 概率判决法.....	186
第三节 距离判决法.....	188
第四节 线性分类器及其改进方法.....	195
第十章 句法结构模式识别初步	201
第一节 形式语言及短语结构文法.....	201
第二节 有限自动机.....	204
第三节 下推自动机.....	211
第四节 前后文无关语言的句法分析方法.....	213
第五节 文法推断.....	220
附录	224
参考文献	236

绪 论

计算机化学(Computer Chemistry)就是电子计算机在化学各领域中的应用,但是并不包括计算量子化学(Computational Quantum Chemistry)。计算机化学所包含的内容要比化学计量学所包括的内容更广泛。

1971年瑞典化学家 S. Wold 从“化学数据分析”、“化学中的计算机”、“化学计量学”几个名词中选定了化学计量学(Chemometrics)作为一支新兴的化学分支领域的名称。现在这一分支的发展领域之广已大大超过当年的预计,已从涉及到整个分析化学领域而扩充为整个化学、化工领域,它的发展对化学及分析化学、化工等的发展产生了深远的影响。

计算机化学就是运用数学、统计学与计算机科学的方法,进行化学、化工的试验设计,数据与信息的处理、分类、解析和预测。计算机化学中的统计学也不同于经典的统计学概念,它不仅包括经典的统计学,而且包括逻辑、拓扑、图论、模式识别以及人工神经网络、智能等方法。

计算机化学是一门边缘科学,边缘科学往往是推动学科发展的新动力。计算机化学是连接化学、化工与数学、统计学、计算机科学的桥梁。

计算机化学的发展是随着计算机的发展及计算机在化学、化工中的渗透而发展的。

在发展前期,各种数理统计方法已开始应用于化学、化工的一些领域,例如,研究化学、化工的量测误差的分布;有机化学家研究的线性自由能关系,分析化学中广泛应用的统计学方法考察分析结果的误差。但这些方法多属“描述型”,而缺少控制性和预测性。

六十年代末期,计算机应用日益广泛,特别是高级语言的诞生更使这种广泛性进一步迅速扩大,这为七十年代的计算机化学的新发展提供了条件。正是由于这种大发展,才使得计算机化学从少数研究人员的研究领域中走出来,被应用于许多现实的化学、化工领域,解决了许多过去难以解决的实际问题;才使得计算机化学作为一门新学科走进教学领域;才使得分析化学,包括仪器分析,不再仅作为一门技术学科存在,而是被重新认识为关于化学信息的科学。计算机化学(包括化学计量学)步入 90 年代后,进入了新的发展时期。由于计算机及软件技术的更新与发展和符号处理高级语言的普及应用,使许多过去认为过于复杂、难于普及的化学、化工计算方法逐步推广应用。越来越多的化学、化工工作者认识到,计算机化学方法是其日常工作中不可缺少的基本工具,借助这些工具,才能有效地处理化学、化工试验中得到的大量信息。

专门刊登计算机化学的国内外刊物随着计算机化学的发展而发展,如果要了解它的动向、情况,可经常查阅以下期刊:

- ① Journal of Chemical Information and computer Science
- ② Computers and Chemistry
- ③ Journal of Chemometrics
- ④ Computers in Chemistry
- ⑤ Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems
- ⑥ Analytical Chimica Acta. (1977 年后每年有一分册)
- ⑦ Technometrics

⑧International Conference on Computers in Chemical Research and Education

⑨计算机与应用化学

另外,检阅计算机化学、化学计量学研究成果的国际学术会议、国内学术会议也不断召开,是我们应该时刻关心和给予重视的。

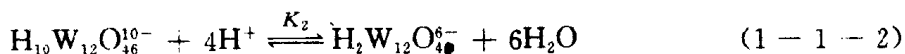
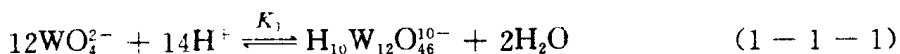
第一章 化学平衡与一元方程

第一节 近似解的必要性

在解决化学平衡问题时,总离不开各种方程,其中包括高次方程、线性方程组等。但求出这些方程的根往往不是一件容易的事。一般地讲,一次、二次、三次、四次方程均可以通过公式获得其解,但五次以上的方程是无公式也不可能有什么公式可循的。

在化学中有可能出现高达十余次的方程。

如正钨酸钠酸化可形成两种稳定的 12 聚钨酸根:



其中 $K_1 = 10^{14.6}$, $K_2 = 10^{23.6}$

因此:

$$\frac{[\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{46}^{10-}]}{[\text{WO}_4^{2-}]^{12}[\text{H}^+]^{14}} = K_1 \quad (1-1-3)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}]}{[\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{46}^{10-}][\text{H}^+]^4} = K_2 \quad (1-1-4)$$

若要求 $[\text{WO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{46}^{10-}]$ 、 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}]$ 的分布系数,必须要解 12 次以上的方程。对于类似的复杂方程要求出其精确解是困难的,只能求出近似解。

一般讲,近似解的求得是可以满足化学中的需要的。实际上,在分析化学中已经这样进行了。例如,某一元弱酸的离解常数为 K_a ,浓度为 C ,求其 $[\text{H}^+]$ (设其酸为 HA)。



所以
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1-1-6)$$

因为
$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C \quad (1-1-7)$$

在忽略水的离解的情况下:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{C - [\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} \quad (1-1-8)$$

即
$$[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - CK_a = 0 \quad (1-1-9)$$

对于一个化学方程,如果其方程的正确性是确定无疑的,则其有一个正的实根也是确定的,因为化学平衡一旦达到,其客观存在的状态就是唯一的。至于其他负根和复根对于化学问题是没有意义的,不予考虑。所以:

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2} \quad (1-1-10)$$

显然, $[H^+]$ 有可能是一个无理数, 即无限的非循环小数。虽然这种解在数学上是无懈可击的, 但对于化学问题这样的精确却是多余的。

$[H^+]$ 的测定是用 pH 计来测量的, 目前, 其精度一般不超过 0.01 单位, 因此若 $[H^+]$ 的精确度达到了 pH 计的精确度, 对于目前的化学问题而言就足够了。为此, 若式(1-1-10)中 K_a 很小, 则其可以简化为:

$$[H^+] = \sqrt{CK_a} \quad (1-1-11)$$

所谓 K_a 很小, 必须满足下式:

$$|p[H^+] - p[H^+]'| < 0.01 \quad (1-1-12)$$

即

$$\left| -\lg \left[\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2} \right] + \lg \sqrt{CK_a} \right| < 0.01$$

$$\frac{2\sqrt{CK_a}}{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}} < 10^{0.01} \quad (1-1-13)$$

分子分母同除以 K_a :

$$\frac{2\sqrt{\frac{C}{K_a}}}{-1 + \sqrt{1 + 4\frac{C}{K_a}}} < 10^{0.01} \quad (1-1-14)$$

解此方程得:

$$\frac{C}{K_a} < \frac{(10^{0.01})^2}{[10^{0.01})^2 - 1]^2} \quad (1-1-15)$$

所以

$$\frac{C}{K_a} > 471 \quad (1-1-16)$$

因此只要求:

$$\frac{C}{K_a} \geq 500 \quad (1-1-17)$$

方程(1-1-9)的解便可用式(1-1-11)来近似计算, 并且使计算出的溶液的 pH 值与其真值的误差小于 0.01。

上面的例子, 可以说明两个问题。

1. 化学中的数学方程往往不要求精确的解, 只要求达到一定精度的近似解。
2. 能否进行近似求解, 如何进行近似求解, 是由先决条件经过各种计算和推导而求得的。

还需要指出的是, 若原方程无公式求解的方法, 方程的精确解就无法求得, 近似求解的先决条件的推导将是很困难或不可能的。即使是可能的, 近似计算的条件也是五花八门, 令人眼花缭乱, 实在无法统一和记忆, 因此要根本上解决化学中数学方程的一系列问题, 还要从计算方法上找出路。

下面将讨论化学中的常用计算方法, 并且侧重于如何应用, 对于它的数学证明及理论推导一般不予叙述, 若有必要, 只给出简单的定理和说明。

第二节 二分法解一元方程

二分法是最简单、可靠的解一元方程的方法之一。

已引用

若函数 $f(x)$ 在 $[a, b]$ 上连续, 并且 $f(a) < 0, f(b) > 0$, 则方程:

$$f(x) = 0 \quad (1-2-1)$$

在 (a, b) 上一定有实根, 对于化学问题, 一般可以肯定有正实根。图 1-1 说明曲线 $y=f(x)$ 和 x 轴的交点即为 $f(x)=0$ 方程的根。

一般地讲, 化学中的函数均是连续函数, 浓度、温度、压力、pH 值等均如此, 因此用二分法求解化学中的一元方程是有效的。

对于方程 $f(x)=0$, 任取两个自变量的值 a, b , 使其函数值的符号相反, 假定 $f(a) < 0, f(b) > 0$, 则再取 $[a, b]$ 的中点, 即 $(a+b)/2$, 计算 $f(\frac{a+b}{2})$ 的值, 若 $f(\frac{a+b}{2}) = 0$, 则 $x = (a+b)/2$ 就是方程的解。

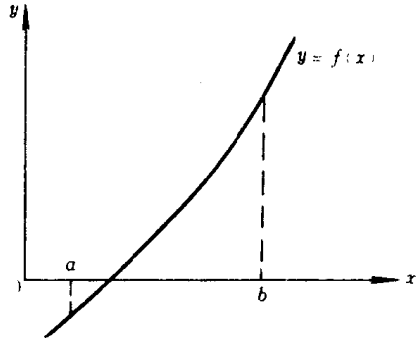


图 1-1 二分法 $f(x)=0$ 的根

若 $f(\frac{a+b}{2}) > 0$, 则可知 $f(x)=0$ 的根在 $(a, \frac{a+b}{2})$ 之间。

令 $a_1 = a, b_1 = \frac{a+b}{2}$, 则 $f(x)=0$ 的根在 (a_1, b_1) 之间。

若 $f(\frac{a+b}{2}) < 0$, 则 $f(x)=0$ 的根在 $(\frac{a+b}{2}, b)$ 之间。

令 $a_1 = \frac{a+b}{2}, b_1 = b$, 则根在 (a_1, b_1) 之间。

上述两种情况即在 (a_1, b_1) 之间和刚开始说的根在 (a, b) 之间的情况是一模一样的。所不同的是 a_1 和 a, b_1 和 b 的值不同而已。

重复上面的方法, 又可求出新的 $(a_2, b_2), \dots, n$ 次后可求出新的 (a_n, b_n) , 并且得到一个近似根的序列 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 。并且可知:

$$b_1 - a_1 = \frac{b-a}{2} \quad (1-2-2)$$

$$b_2 - a_2 = \frac{b_1 - a_1}{2} = \frac{b-a}{2^2} \quad (1-2-3)$$

$\vdots$

$$b_n - a_n = \frac{b_{n-1} - a_{n-1}}{2} = \frac{b-a}{2^n} \quad (1-2-4)$$

此时 $[a, b]$ 已被分割成 2^n 个长为 $\frac{b-a}{2^n}$ 的小区间, 且 $f(x)=0$ 的根一定在这个小区间内。

无论用小区间内的哪一点来近似, 其值和根的真值之间的误差均不会大于 $\frac{b-a}{2^n}$, 即:

$$|x_n - x^*| \leq \frac{b-a}{2^n} \quad (1-2-5)$$

显然可见, n 的次数越多, 近似根 x_n 的值与 x 的真值 x^* 之间的误差越小, 就是说 x_n 越逼近 x^* 。当 $|x_n - x^*|$ 的值小于给定的某个值时, 将 x_n 当作 $f(x)=0$ 的根是适宜的。

二分法解方程的编程框图如图 1-2。

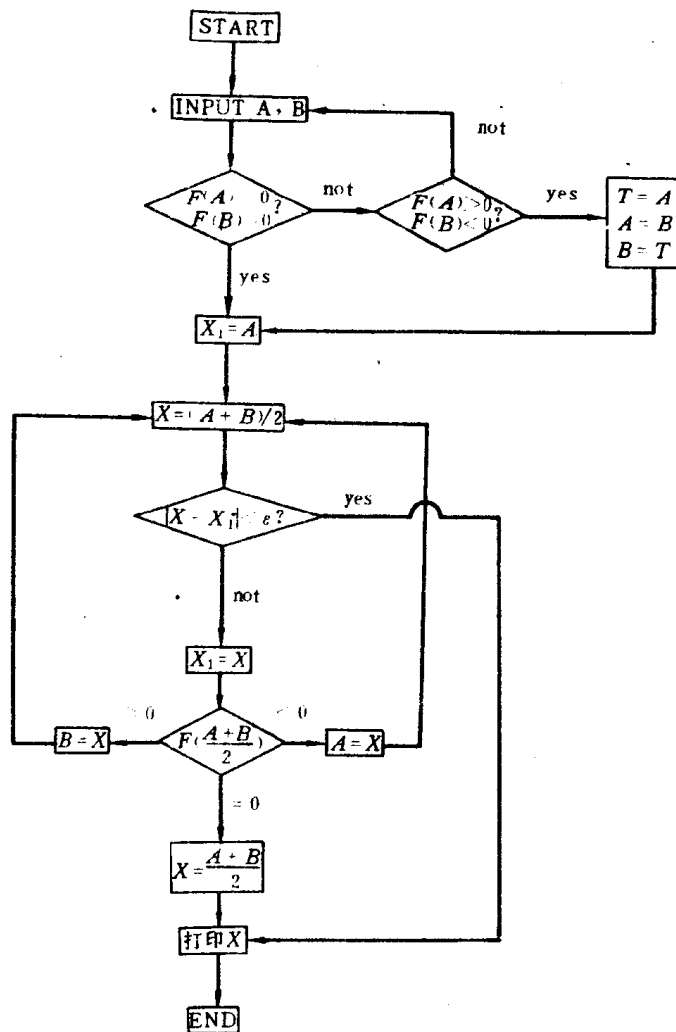


图 1-2 二分法解方程的编程框图

例 解方程

$$x^3 + 2x^2 - 5 = 0$$

二分法程序主要语句为：

```

10    REM  SOLVE X^ 3+X^ 2-5=0
50    INPUT "E=";E
100   DEF  FN A(X)=X*(X*(X+2))-5
105   INPUT "A,B=";A,B
108   PRINT TAB(3);"I";TAB(13);"X";TAB(23);"I";TAB(33);"X"
110   IF  FNA(A)>0 THEN 125
115   IF  FN A(B)<0 THEN 105
120   GOTO 135
  
```

```

125   IF FNA(B)>0 THEN 105
130   T=A : A=B : B=T
135   X1=A : X2=B
140   X=(X1+X2)/2
141   I=I+1
142   J=INT(I/2) * 2 - I + 1
143   PRINT TAB(J * 20 + 3);I;TAB(J * 20 + 8);X;
144   IF J>=1 THEN PRINT " "
145   IF ABS(X-X1)<=E THEN 180
150   IF FNA(X)=0 THEN 180
160   IF FNA(X)>0 THEN 170
162   X1=X
165   GOTO 140
170   X2=X
175   GOTO 140
180   PRINT "ROOT X=";X
190   END

```

RUN

E=1E-7

A,B=0.3. 65378

I	X	I	X
1	1.82689	2	0.913445
3	1.3701675	4	1.14180625
5	1.25598688	6	1.19889656
7	1.22744172	8	1.2417143
9	1.24885059	10	1.24528244
11	1.24349837	12	1.24260633
13	1.24216032	14	1.24193731
15	1.2418258	16	1.24188155
17	1.24190943	18	1.24189549
19	1.24190246	20	1.24189898
21	1.241897224	22	1.24189636
23	1.2418968	24	1.24189658
25	1.24189647	26	1.24189658

ROOT X=1.24189653

例 滴定的计算。

滴定突跃的计算,是容量分析方法设计的重要依据,对于不同反应的滴定,其数学模型不

同,但一般均能拟出相应的通用公式,利用二分法求得各解。

当用强碱 NaOH 滴定 n 元酸的时候,加入一定量的 NaOH 时,各点的 $[H^+]$ 应遵从下列公式:

$$q = \frac{-([H^+] - [OH^-]) + M_A \left(\frac{K_1 P + 2K_1 K_2 P^2 + \dots + nK_1 K_2 \dots K_n P^n}{1 + K_1 P + K_1 K_2 P^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n P^n} \right)}{M_B - [OH^-] + [H^+]} \cdot \frac{M_B}{M_A} \quad (1-2-6)$$

式中 q ——中和率,即 NaOH 的摩尔数与酸 H_nL 的摩尔数之比,在第一化学计量点 NaOH 摩尔数与 H_nL 摩尔数相等,则 $q=1.000$;同理,在第二化学计量点 $q=2.000$,当然 q 也可以不是整数;

M_A, M_B ——酸 H_nL 与 NaOH 的摩尔浓度;

$K_1, K_2, \dots, K_n$ ——多元酸 H_nL 的各级离解常数;

P 定义为 $P = \frac{1}{[H^+]}$ 。

式(1-2-6)是由下列推导过程求得。

当用 NaOH 滴定多元酸 H_nL 时,溶液的质子条件是:

$$C_{NaOH} + [H^+] = [H_{n-1}L] + 2[H_{n-2}L] + \dots + n[L] + [OH^-] \quad (1-2-7)$$

将酸在溶液中各种存在形式的浓度用 $[H^+]$ 和离解常数 K_n 及酸的总浓度 C_{H_nL} 表示:

$$[L] = K_1 K_2 \dots K_n C_{H_nL} / A \quad (1-2-8)$$

$$[HL] = [H^+] K_1 K_2 \dots K_{n-1} C_{H_nL} / A \quad (1-2-9)$$

$\vdots$

$$[H_{n-1}L] = [H^+]^{n-1} K_1 C_{H_nL} / A \quad (1-2-10)$$

$$[H_nL] = [H^+]^n C_{H_nL} / A \quad (1-2-11)$$

各式中

$$A = [H^+]^n + [H^+]^{n-1} K_1 + \dots + [H^+] K_1 K_2 \dots K_{n-1} + K_1 K_2 \dots K_n \quad (1-2-12)$$

式中, C_{NaOH}, C_{H_nL} 分别为碱和酸的总浓度:

$$C_{NaOH} = M_B V_{NaOH} / (V_{NaOH} + V_{H_nL}) \quad (1-2-13)$$

$$C_{H_nL} = M_A V_{H_nL} / (V_{NaOH} + V_{H_nL}) \quad (1-2-14)$$

中和率

$$q = C_{NaOH} / C_{H_nL} = M_B V_{NaOH} / M_A V_{H_nL} \quad (1-2-15)$$

将式(1-2-7)至式(1-2-14)代入式(1-2-15)可得:

$$q = \frac{K_1 [H^+]^{n-1} + 2K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + nK_1 K_2 \dots K_n}{K_1 K_2 \dots K_n + \dots + K_1 [H^+]^{n-1} + [H^+]^n} + \frac{[OH^-] - [H^+]}{C_{H_nL}} \quad (1-2-16)$$

令 $P = 1/[H^+]$, 则:

$$q = \frac{K_1 P + 2K_1 K_2 P^2 + \dots + nK_1 K_2 \dots K_n P^n}{1 + K_1 P + K_1 K_2 P^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n P^n} + \frac{[OH^-] - [H^+]}{C_{H_nL}} \quad (1-2-17)$$

由式(1-2-15)可知:

$$1/C_{\text{HnL}} = q/C_{\text{NaOH}} = q \frac{V_{\text{HnL}} + V_{\text{NaOH}}}{M_B \cdot V_{\text{NaOH}}} \quad (1-2-18)$$

$$\therefore 1/C_{\text{HnL}} = q \cdot \left(\frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_B} \cdot \frac{V_{\text{HnL}}}{V_{\text{NaOH}}} \right) \quad (1-2-19)$$

由式(1-2-15)又可知:

$$\frac{V_{\text{HnL}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{M_B}{M_A} \cdot \frac{1}{q} \quad (1-2-20)$$

将式(1-2-20)代入式(1-2-19),再代入式(1-2-17)并整理:

$$\begin{aligned} q - ([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \cdot \frac{1}{M_A} + q \cdot \frac{1}{M_B} ([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \\ = \frac{K_1 P + 2K_1 K_2 P^2 + \dots + nK_1 \dots K_n P^n}{1 + K_1 P + K_1 K_2 P^2 + \dots + K_1 \dots K_n P^n} \end{aligned} \quad (1-2-21)$$

$$\therefore q = \frac{\frac{1}{M_A} \cdot ([\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) + \left(\frac{K_1 P + 2K_1 K_2 P^2 + \dots + nK_1 \dots K_n P^n}{1 + K_1 P + K_1 K_2 P^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n P^n} \right)}{1 - ([\text{OH}^-] + [\text{H}^+]) \cdot \frac{1}{M_B}} \quad (1-2-22)$$

分子提出 $\frac{1}{M_A}$, 分母提出 $\frac{1}{M_B}$ 即可得式(1-2-6)。

以式(1-2-6)为计算公式,在 pH=1~14 范围内进行二分法解方程,求出每个中和率下的 pH 值,便可求出滴定突跃。

用 0.1M 的 NaOH 滴定 0.1M 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。草酸的离解常数 $K_{a1}=5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a2}=6.4 \times 10^{-5}$, 试计算其突跃的大小。

可分别在第一个化学计量点和第二个化学计量点的前后各 0.1%, (即 q 分别为 0.999, 1.001, 1.999 和 2.001 处), 计算 pH 值, 便可得到突跃的大小。式(1-2-6)可具体化为:

$$q = \frac{-([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) + 0.1 \left[\frac{K_{a1} P + 2K_{a1} K_{a2} P^2}{1 + K_{a1} P + K_{a1} K_{a2} P^2} \right]}{0.1 - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]} \quad (1-2-23)$$

可编程序如下:

```

5      INPUT "ACID=";A$
10     INPUT "N=";N
20     INPUT "MA,MB=";MA,MB
30     DIM K(N)
40     FOR I=1 TO N
50     PRINT "K(";I;")=";
60     INPUT K(I)
70     NEXT I
80     PRINT " "
90     INPUT "E=";E

```

```

100   FOR I=1 TO N
110   FOR K1=-0.001 TO 0.001 STEP 0.002
120   Q=I+K1
130   INPUT "PH1,PH2=";A,B
140   A=EXP(A*LOG(10)):B=EXP(B*LOG(10))
150   X=A
160   GOSUR 1000
170   YA=W:X=B
180   GOSUB 1000
190   YB=W
200   IF YA>0 THEN 230
210   IF YB<0 THEN 130
220   GOTO 250
230   IF YB>0 THEN 130
240   T=A:A=B:B=T
250   X1=LOG(A)/LOG(10):X2=LOG(B)/LOG(10)
260   X=(X1+X2)/2
270   PRINT INT(X*1000+0.5)/1000,
280   IF ABS(X-X1)<=E THEN 500
290   X=EXP(X*LOG(10))
300   GOSUB 1000
310   YX=W
320   IF YX=0 THEN 550
330   IF YX>0 THEN 400
340   X1=LOG(X)/LOG(10)
350   GOTO 260
400   X2=LOG(X)/LOG(10)
410   GOTO 260
500   PRINT " "
510   PRINT "PH=";INT(X*1000+0.5)/1000
520   GOTO 580
550   PH=LOG(X)/LOG(10)
560   PRINT " "
570   PRINT "PH=";INT(X*1000+0.5)/1000
580   NEXT K1
590   NEXT I
600   END
1000  W=0:W1=1:W2=0:W3=0
1010  FOR J=1 TO N

```

```

1020  W1=W1 * K(J) * X
1030  W2=W2+W1
1040  W3=W3+J * W1
1050  W=(X * 1E-14-1/X+MA * W3/W2) * MB/MA
1055  W=W/(MB+1/X-X * 1E-14)
1060  NEXT J
1070  W=W-Q
1080  RETURN

```

运行后的结果为：

RUN

ACID="H2C2O4"

N=2

MA,MB=0.1,0.1

K(1)=? 5.9E-2

K(2)=? 6.4E-5

E=0.001

pH1,PH2=1.7

4	2.5	3.25
2.875	2.688	2.781
2.734	2.758	2.746
2.752	2.749	2.748
2.748		

pH=2.748

pH1,PH2=1.7

4	2.5	3.25
2.875	2.688	2.781
2.734	2.758	2.77
2.764	2.761	2.762
2.761		

pH=2.761

pH1,PH2=5,12

8.5	6.75	7.625
7.188	7.406	7.297
7.242	7.215	7.201
7.194	7.191	7.193
7.192		

pH=7.192

pH1,PH2=5,12

8.5	10.25	9.375
-----	-------	-------