

分析化学中的数值方法

——计算机在分析化学中的应用

李克安 童沈阳



北京大学出版社

分析化学中的数值方法 ——计算机在分析化学中的应用

李克安 童沈阳

北京大学出版社

内 容 简 介

本书是根据分析化学的学科特点编写而成的。书中第一部分结合分析化学计算示例以简炼的语言介绍了 BASIC 程序设计;第二部分则紧密联系分析化学的实际应用介绍了各种基本的数值方法的原理、方法及计算示例。大部分程序是作者在多年教学科研工作的基础上编写的,注意了实用性和通用性。

本书可作为化学专业研究生、本科生的教材或教学参考书,也可从事分析化学的教学、科研及实验工作的人员学习、参考之用。

分析化学中的数值方法 ——计算机在分析化学中的应用

李克安 童沈阳

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

国防科工委印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168 毫米 32 开本 8.875 印张 230 千字

1990 年 2 月第一版 1990 年 2 月第一次印刷

印数: 0001—8,000 册

ISBN 7-301-01021-4/O·173

定价: 3.95 元

前 言

由于计算机的普及,数值方法在分析化学中的应用日益广泛,对分析化学的教学和研究起到了很大的促进作用。近几年来,我们将计算机应用于教学和科研中,取得了一定的经验,编制了一些分析化学计算程序,编写了《分析化学中的数值方法》讲义,并且在研究生和高年级学生中开设了《计算机在分析化学中的应用》课程。本书是在讲义的基础上,结合我们的教学经验,参考了国内外有关著作,整理改编而成。

本书分成两大部分,第一部分结合分析化学的计算实例介绍了 BASIC 语言的主要语句、命令和上机操作,力求浅显易懂,为用数值方法解决分析化学的问题打下基础,对未接触过 BASIC 语言的读者来说可起到入门的作用;第二部分系统地介绍了用于分析化学的基本数值方法,每种数值方法均附有分析化学的计算实例及程序,目的在于掌握对分析化学问题的处理方法、编写程序的技术等。第一部分的内容主要靠自学和上机实践;第二部分内容为本书重点。在教学当中强调独立编写程序和上机训练,书后附有习题,供编写程序训练使用。本书虽然是从分析化学教学角度编写的,但许多处理方法及程序也同样适用于其它专业,所以也可以作为其它专业人员的参考书,还可以作为分析化学研究、测试人员的自学参考材料。

本书在编写过程中曾得到北京大学化学系及分析化学教研室的有关同志的帮助和鼓励,在此表示衷心感谢。

限于编者水平,不妥和谬误之处在所难免,恳请读者批评指正。

李克安 童沈阳

1988年8月

目 录

绪言.....	1
---------	---

第一部分 BASIC 程序设计

第一章 BASIC 语言概述.....	6
1.1 BASIC 语言的基本符号	6
1.2 常数	7
1.3 变量	7
1.4 保留字	9
1.5 标准函数.....	10
1.6 算术表达式及运算规则.....	11
1.7 BASIC 直接运算方式	12
1.8 BASIC 程序结构	12
第二章 上机操作	14
2.1 苹果 II (Apple II) 微型计算机简介	14
2.2 苹果 II 微型机键盘介绍.....	15
2.3 上机操作.....	18
第三章 输入、输出语句.....	30
3.1 赋值语句(LET)	30
3.2 输出语句(PRINT)	31
3.3 键盘输入语句(INPUT)	33
3.4 读数语句(READ), 置数语句(DATA)和恢复数据区语句(RESTORE)	35
3.5 注释语句(REM)和暂停语句(STOP)	37
第四章 转向语句	38
4.1 无条件转向语句(GOTO)	38
4.2 条件转向语句(IF...THEN...)	39
4.3 开关转向语句(ON...GOTO...)	44

第五章	循环语句	47
5.1	循环语句的格式	48
5.2	循环语句的执行过程	48
5.3	循环语句的几项规定	49
5.4	循环语句举例	50
5.5	多重循环语句(循环的嵌套)	57
5.6	多重循环语句要注意的几个问题	58
第六章	子程序和自定义函数	60
6.1	子程序	60
6.2	使用子程序应注意的问题	63
6.3	开关转子语句和出错处理语句	64
6.4	自定义函数	65
6.5	自定义函数的有关规定	66
第七章	字符串处理及图形显示	67
7.1	字符串函数	67
7.2	关于字符串大小的比较	69
7.3	图形绘制	71
7.4	低清晰度图形方式	72
7.5	高清晰度图形方式	73

第二部分 分析化学中的数值计算方法

第八章	数值方法及误差问题	78
8.1	数值方法的选择	78
8.2	解题过程中的误差问题	78
8.3	绝对误差和相对误差	80
8.4	计算误差的减免	82
8.5	编程序应注意的一些问题	83
第九章	直接计算法	84

第十章	高次方程的数值解	94
10.1	逐步逼近法	94
10.2	牛顿法	102
10.3	二分法	108
第十一章	线性方程组的解法	118
11.1	矩阵解法	120
11.2	顺序消去法	124
11.3	主元素消去法	130
11.4	全主元高斯约当消去法	134
11.5	高斯-赛德尔迭代法	139
11.6	病态方程组和条件数	143
第十二章	非线性方程组的解法	146
12.1	迭代法	146
12.2	牛顿-雷扶生法	152
12.3	下降法	161
第十三章	插值法	167
13.1	线性插值	167
13.2	抛物线插值	170
13.3	拉格朗日一元全结点插值	177
13.4	埃特金插值	181
第十四章	拟合法	184
14.1	最小二乘法	184
14.2	一元线性拟合	189
14.3	多元线性拟合	199
14.4	多项式拟合	205
14.5	非线性拟合	216
第十五章	数值积分法	223
15.1	梯形积分法	224
15.2	辛普生积分法	230

习题.....	244
附录.....	258
附录一 苹果 II 浮点 BASIC 的保留字	258
附录二 苹果 II 浮点 BASIC 出错信息表	259
附录三 DOS(磁盘操作系统)错误信息表	260
附录四 ASC II 字符代码表	261
附录五 APPLE SOFT BASIC 命令摘要	264
附录六 相关系数(r)检验表	268
附录七 F 分布表	269
附录八 主要程序索引.....	271
附录九 主要参考书.....	273

绪 言

从1945年世界上出现第一台电子计算机以来,短短四十年,计算机科学技术有了巨大的发展,它已经渗透到科学研究、工程技术的各个方面以及国民经济、人民生活的几乎所有领域。现在适应各种需要的巨型、大型、中小型、微型乃至袖珍型计算机层出不穷。许多过去人们不能做或者很难做的事情,现在成了轻而易举的事情了,现代科学技术要求科技工作者学习、掌握计算机,以提高工作效率。在化学研究和教学工作中,计算机也日益广泛地得到应用,已经显示了很大的优越性。为了普及计算机的知识,使现代化学工作者拿起计算机这一强大的工具,已经有不少大学将计算机在化学中的应用列为化学系的必修或选修课。

计算机在分析化学中应用的研究工作开展得非常活跃,已经站到化学各专业的前列。计算机在分析化学中的应用大体上可以分为三个方面:

1. 数值计算和数据处理

计算机计算问题和处理数据速度快、精度高,在使用计算机以前,分析化学的理论研究经常使用简化处理的方法。例如,在无机化学和分析化学中有关溶液平衡的处理,总是根据不同情况导出不同的近似公式,再用人们习惯的方式去求解,对于稍微复杂一点的体系就束手无策了;而计算机处理这些问题易如反掌。在实验数据处理中,除了节约了时间外,还可得出更多的信息,这对实验研究的帮助是很大的。此外计算机还可作为教学的辅助设备,使得教学生动形象,便于理解。

2. 自动控制

现在许多实验仪器装上了计算机(微处理机)后,使得仪器的操作变得简单、快速,并大大扩充了仪器的功能,提高了仪器的工

作效率,降低了操作人员的劳动强度。在分析化学实验仪器中,大到核磁、红外、紫外,小到滴定管、移液管都可由计算机来控制。计算机在分析仪器的自动化、智能化方面起着巨大的作用。

3. 数据库和计算机辅助设计

化学的数据量极其庞大,分析化学的数据在其中占有很大比例。如元素、化合物的结构和物理化学性质,有机分析试剂的结构、合成路线和分析性质,物质的各种仪器分析方法的谱图、数据,分析化学的杂志等等,内容十分庞杂。一个分析化学工作者无论如何也不能查阅如此浩瀚的资料。但这个工作可由计算机完成,而且计算机可按用户的意图,从它内存的资料中经过筛选、比较,然后将最重要的资料或根据用户提供的数据而查得的最可能的实验结论通知用户。这样,节约的工作量将是无法估计的。

计算机的型号和种类很多,目前使用最广泛的是微型计算机,这种机器结构简单、价格便宜、使用方便、容易保养,是大多数实验室有条件配置的基本机种。所有的微型机都配备有 BASIC 语言,这是一种国际通用算法语言,便于初学者掌握使用,能解决一般科技计算。微型机也可以根据需要增加系统软件后,使用其他语言,如 FORTRAN、PASCAL 等。本书使用苹果 II (Apple II) 微型机作为教学机。苹果 II 是广泛使用的机种,它的浮点 BASIC 基本上与标准 BASIC 版本相似,为了使用方便,作了一定程度的改进。苹果机的有关情况详见上机操作部分的介绍。

从实际需要出发,本书的第一部分介绍了苹果 II 型微型计算机所用的浮点 BASIC (Applesoft BASIC) 的主要语句、命令和上机操作知识。与其它介绍 BASIC 语言的书不同的是,书中采用的所有示例均为分析化学问题,既了解 BASIC 语言的用法及有关规定,又直接接触分析化学问题的一些算法,将程序设计与分析化学内容紧密联系起来,互相结合、相辅相成,以期达到理论联系实际、学以致用。对于未学过程序设计的人员,只要具备一定的分析化学基础,就能较快地掌握 BASIC 程序设计的方法,同时能编

出分析化学中直接计算法的程序。第二部分介绍了分析化学中最常用的基本数值方法及数据处理方法,这是本书的重点。本书不从数学定义或定理出发进行详细地论证和推导,而是直接给出各种数值方法的原理、数学处理方法及解题步骤,强调该方法在分析化学中的应用,把分析化学中的具体问题的化学原理、数值方法和程序设计三者联系起来,以培养处理实际问题的能力。书中所引用的程序实例都是针对分析化学教学和研究中的具体问题编制的,力求简明、通用,能直接用于处理某些实际问题。这些程序稍加修改亦可用于其它类型的计算机上。

第一部分 BASIC 程序设计

BASIC 语言是 Beginner's All-Purpose Symbolic Instruction Code (初学者通用符号指令代码)的缩写,它是一种国际通用语言,主要是从 FORTRAN (Formula Translator) 语言提炼、简化而来。几乎所有微型机上都配备 BASIC 语言。初学者从 BASIC 语言入手,然后再学其它语言,就容易得多了。

BASIC 语言种类很多,有基本 BASIC 和扩展 BASIC,有整型 BASIC 和实型 BASIC 等等。BASIC 语言随不同的机型略有差别,但不管怎样,BASIC 的基本功能是相同的,只要学好其中的一种,很容易掌握其他种类。本书结合目前国内广泛采用的苹果 II 型机的浮点 BASIC (即 Applesoft BASIC, 属于实型 BASIC) 语言,对 BASIC 语言作简要介绍。

BASIC 语言的主要特点:

(1) 语言简单、易懂,容易掌握;(2) 具有人机对话功能,程序的可读性强,便于修改;(3) 采取解释方式,计算速度慢,但可节约内存,尤适用于微型计算机。

本书着重介绍分析化学计算问题,为了节省篇幅,所以只介绍 BASIC 语言的主要内容,读者如需了解详细内容,可参考有关书籍。另外不同型号的计算机所用的 BASIC 有一些不同的规定,所以在使用其他类型计算机前,应仔细阅读一下该机所附的说明书。

第一章 BASIC 语言概述

1.1 BASIC 语言的基本符号

1. 大写英文字母(26个):

A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z

编写程序时只允许用大写字母表示变量名、函数名和命令等。

2. 小写英文字母(26个):

a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z

只允许用在字符串中。

3. 数字(10个):

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9

4. 标点:

. (小数点) ,(逗号) :(冒号)

;(分号) "(引号) ((左圆括号)) (右圆括号)

5. 算术运算符:

+(加) -(减) *(乘) /(除) ^ (乘幂)

6. 关系运算符:

= (等号,赋值号) < (小于) > (大于)

<= (小于等于) >= (大于等于) <> (不等于)

7. 逻辑运算符:

AND (逻辑与) OR (逻辑或) NOT (逻辑非)

XOR (逻辑异或)

8. 其他符号:

!(惊叹号) ?(问号) &(AND 号)

@(at,单价) %(百分号) #(#字号)

'(单引号) \$(美元符号)

1.2 常 数

常数是指具有固定数值的数,在苹果浮点 BASIC 中规定常数分成整型和实型两类。

整型常数是指数值在 -32767 — $+32767$ 之间的任意整数(包括零)。

实型常数包括带有小数点或写成指数形式的数,它的数值范围在 $\pm 1 \times 10^{\pm 38}$ 之间。绝对值大于 10^{38} 的数计算机接受不了,叫做溢出;小于 10^{-38} 的数,计算机把它作为零来对待。实型常数分为定点数和浮点数。

定点数是指只允许用0到9及小数点,“+”、“-”号来表示的数,如:

1.0079 15.9994 -12.021

浮点数是指具有指数部分的实型数,有九位有效数字及指数部分,指数部分以 E 表示。如 6.023×10^{23} 写成浮点形式为 $6.023E+23$,其中“+”号可以不写。

数字的值在 $0-999999999$ 之间的整数,计算机以整数形式输出;数字的值在 $0.01-999999999.2$ 之间,计算机以定点数的形式输出。

若数字值超过以上两种范围,则以浮点数形式输出。

1.3 变 量

变量是指在程序执行时其值可以发生变化的一类量。在 BASIC 语言中,变量可分数值变量和字符串变量两种。

变量由一个大写字母开头后跟若干字母、数字构成,一个变量

名可由多达238个字符组成,但在计算机中只识别前面两个字符,如变量 COPPER 和 COBALT、CO 均为同一变量。

1. 数值变量

用一个变量表示一个数值,这个变量就叫数值变量。数值变量又分整型变量、实型变量和下标变量三种。

(1) 整型变量 其数值为整型数,在变量名后加一个百分号“%”,即表示该变量为整型变量,如 A%, N%等。

(2) 实型变量 数值为实型数的变量,变量名后不附加任何符号。

(3) 下标变量和数组 按一定顺序排列作为一个整体来处理的一组数或变量叫数组,数组中每一个数或变量叫数组元素,其中,变量又叫数组的下标变量。

对一维数组 $A(n)$, 它的数组元素 $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$ 可以用 $A(1), A(2), A(3), \dots, A(n)$ 来表示,则该数组的名字为 A, $A(1)$ 到 $A(n)$ 的各元素就叫数组的下标变量。

对二维数组

$$A(n, n) = \begin{bmatrix} A_{00}, & A_{01}, & \dots, & A_{0n} \\ A_{10}, & A_{11}, & \dots, & A_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_{n0}, & A_{n1}, & \dots, & A_{nn} \end{bmatrix}$$

它的下标变量 $A(i, j)$ (其中 $i=0, 1, \dots, n; j=0, 1, \dots, n$), 共有 $(n+1)(n+1)$ 个。

下标变量名的规定同普通变量命名规则相同。括号中的数字、变量或算术表达式叫下标,下标的个数又叫数组的维数。

苹果浮点 BASIC 中可以定义多维数组,最多可达89维,以不超过计算机内存容量为限。

数 组	下标类型	维 数	下标变量的个数
A(2)	常数	1	3
XI(4,5)	常数	2	30
C(I,J)	变量	2	(I+1)(J+1)
D(2,E+3,I+1)	常数、表达式	3	3(E+4)(I+2)

定维语句格式为：

行号 DIM X(N), Y(A,B),...

其中 X,Y 为数组名, N,A,B 等为下标,需在定维语句前赋值,下文在使用定维语句时再加以说明。若程序使用到数组而该数组又未经定维,则规定这个数组的下标值不大于 10。

2. 字符串变量

字符串是由一组字符组成,它可以包括字母、数字及除引号以外的各种符号。一个字符串常量定义为带引号的字符串。如“ELEMENT”;“CONCENTRATION OF COPPER=”;“16”。

字符串变量指用变量代表字符串,该变量与数值变量规定相同,但在变量名后加上一个美元符号“\$”,以示区别,如 A \$、BASE \$ 等。

应用字符串和字符串变量可以处理英文信息,在数值计算中可以用于注释或对上机员进行提示。

1.4 保留字

在 BASIC 中,有一些由语言本身规定为用作命令、语句、函数等的符号,它们都具有特定含义,不能被用作变量名或变量名的一部分,这些专用符号叫保留字,在苹果浮点 BASIC 中,这些保留字主要有

AND, OR, NOT, XOR, LET, END, GOTO, STOP, INPUT,