October

·自学之友·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201705025

www.dxhx.pku.edu.cn

开发面向分析化学的复杂方程绘图求解软件

邵利民*

(中国科学技术大学化学系,合肥 230026)

摘要:化学平衡的精确解析会涉及复杂方程的求解,而分析化学专业人员通常不完全具备相关算法和编 程知识。所以,尽管当前硬件发达、编程语言丰富,精确解析仍然难以在分析化学课程中大规模推广。 为此,基于 Matlab 语言,开发了具有针对性的方程求解软件。该软件以简洁的界面、直观的图像和自 然的人机交互,实现方程的高效求解;对用户的编程要求非常低。期望通过这种方式,显著降低化学平 衡精确解析中的软件使用成本,从而为大规模推广提供进一步的支持。本文介绍了该软件的基本原理和 主要特点;通过3个复杂化学平衡实例,详细说明软件的使用方法以及注意事项。另外提供Android 系 统版本,免费使用。

关键词:化学平衡;精确求解;软件开发;Matlab语言;安卓系统 中图分类号:G64;O6

Developing a Software Package to Plot and Solve Complex Equations in Chemical Analysis

SHAO Li-Min*

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract: Accurate analysis of chemical equilibria involves solving complex equations, which requires adequate knowledge on algorithms and programming languages. People who major in analytical chemistry often lack such knowledge. As a result, it is difficult to adopt accurate analysis in analytical chemistry on a large scale. To overcome such difficulty, we developed a software package with Matlab. The software solves complex equations efficiently through an intuitive interface, a graph, and natural interactions, whilst requires little programming on users. This paper introduced theory and features of the software package, and explained its usage in detail with 3 examples of complex chemical equilibria. An Android version was also developed and provided free of charge.

Key Words: Chemical equilibrium; Rigorous solution; Software development; Matlab language; Android system

分析化学作为"四大化学"之一,是国内外高校相关专业的基础课。分析化学的核心内容是化学 平衡的定量解析,其中涉及到较为复杂的数学处理,例如高次代数方程的求解。在计算工具欠发达的 年代,复杂数值运算是难以逾越的障碍。所以,研究者们通过近似处理,推导出一系列运算简单的近 似公式;以"公式化"为特征的经典课程体系由此建立,并沿用至今^[1-3]。

近似求解是特定历史条件下的权宜之计。当计算机技术高度发展、数值运算不再困难时,人们自

^{*}通讯作者, Email: lshao@ustc.edu.cn

基金资助: 安徽省重大教学研究项目(2015zdjy006)

然转向精确解析。"去公式化"课程体系为化学平衡的精确解析提供了理论框架⁴⁴;技术层面上的实施也不困难。然而,在分析化学课程中大规模推广精确解析,还需要硬件和软件的进一步支持。

当前,计算机硬件不仅具有强大的运算能力,更重要的是高度普及和便携,如笔记本电脑、平板 电脑和智能手机,从而为精确解析的大规模推广提供了足够支持。软件,尤其是高效易用的软件,发 展相对滞后,是大规模推广的瓶颈。

编程可以实现精确解析,一些研究者通过不同语言求解化学平衡问题,如 Matlab 语言、C# 语言^[56]。但是,这种方式涉及到较为专业的算法和编程知识,期望大多数分析化学师生系统掌握这些 专业知识并应用于具体问题,并不现实。另外一种方式是借助应用软件,如Excel、Matlab^[7,8]。这种 方式相对简单,但是应用软件在功能、易用性和使用许可等方面存在较大差异;对化学平衡问题没有 针对性,用户体验较差。还有研究者针对具体化学平衡问题自行开发了应用软件^[9]。

精确解析的大规模推广需要这样一种方程求解软件:功能足够强大,又如计算器般直观易用。看 似矛盾,然而,当前硬件和软件发展水平已经允许我们设计出界面友好,直观易用的软件。这也是开 发本软件的主导思想:为分析化学师生提供直观、高效、免费的方程求解软件,尽可能降低化学平衡 精确解析中的软件使用成本。

1 软件设计要点

本软件在Matlab环境下开发和使用。Matlab是Mathworks公司出品的数据分析和数值计算的专业 平台,兼有编程语言和应用软件的特点。作为编程语言,Matlab语法简单高效;作为应用软件, Matlab提供各种专业的算法程序。对于非计算机专业人员,Matlab是解决数值计算问题的有力工具。 另外,越来越多的国内高校为非计算机专业学生开设Matlab课程;有些高校购买"正版全校授权" (Total Academic Headcount, TAH),供在校师生免费使用。这些措施进一步提高了Matlab在高校的普 及程度。

本软件采用"二分法"求解方程。其他方程求根算法包括不动点迭代法(Picard 迭代)、切线法 (Newton-Raphson迭代)、割线迭代法等。与各种迭代法相比,二分法无须建立迭代公式,不必考虑迭 代初值,也不必考虑迭代收敛问题,所以在易用性方面具有显著优势,对于非计算机专业用户来说尤 其如此。二分法要求函数在求根区间上连续,且与x轴只有一个交点,这通过函数图像很容易判断。

本软件绘制方程对应的函数的图像,直观反映函数与x轴的相交情况。通过图像缩放或者平移, 用户能够快速确定满足二分法要求的求根区间,既提高效率,又避免漏根。此外,图像便于用户查看 函数特征和细节,进而判断是否存在因绘图数据点不足而未能显示的交点,文中例3介绍了这种情况。

本软件的开发重点是界面。对于非专业人员而言,界面体验直接决定了求解效率。根据人们求解 方程的自然思路,规划界面布局;遵循求解过程的内在逻辑,设置软件功能以及各功能之间的逻辑关 系。界面设计完全服务于功能,在满足功能性的同时,尽量简洁,所有功能均在界面上提供,没有设 置菜单。

本软件从底层设计,仅使用Matlab基本运行环境,不需要任何工具箱(Toolbox)中的函数。用户 不必为此另外购买任何Matlab工具箱。

2 软件安装和首次运行

用户从http://staff.ustc.edu.cn/~lshao/misc.html下载iroots2安装程序。软件尽管可以安装在任意文件来,但是其文件操作权限可能受限(如果权限不够,软件给出提示和解决方法)。为了避免权限方面的麻烦,建议将安装程序下载到桌面,然后默认安装。

上述文件操作权限是指软件 iroots2 求解方程时在自身文件夹中创建和删除数据文件,不会对其

iroots2要求 Matlab 的最低版本是7.10.0.499 (R2010a)。如果 Matlab 版本太低,软件给出相应提示。 软件安装成功后,需要在 Matlab 中输入相应命令来运行,运行方法在软件文件夹中的 The First Running.pdf 有详细介绍。这种略显繁琐的手动运行方式仅需一次。首次运行时,iroots2 在用户许可 后,会自动创建一个快捷方式,以后通过点击快捷方式按钮,即可方便地运行该软件。

3 软件使用

软件的主界面如图1所示。上面的工具栏包含5个按钮,分别是"放大""缩小""平移""帮助"和"检查更新";前3个按钮用于函数图像的操作。主界面划分为Function和Action两个功能区,分别用于输入方程表达式,绘制对应函数图像并求解方程。

🕢 iroots2 (v2017.r3)		
🔍 🔍 🖑 🔣 U		
Find roots of a function using bisection method		
Function % this is a comment.		
% x and y are reserved for the independent % and the dependent variables.		
y = (x + 1) ^ 2 - 2; Function DB Syntax Clear Finish		
Action		
© around 0.0, with 10000 points, solve it		
0.8 -		
0.6 -		
0.4 -		
0.2		
By Limin Shao, LSHAO@ustc.edu.cn. Free for non-commercial use only.		
电子版为彩图		

3.1 输入方程

在Function功能区,用户按照Matlab语法输入待解方程的表达式。为了简要说明语法规则,软件 启动后即显示一个实例,见图1中的蓝色文本。用户点击"Syntax"按钮,可以查看另外一个复杂实 例,是CaF₂在0.010 mol·L⁻¹盐酸溶液中溶解平衡时关于[H⁺]的高次方程。

软件自带两个实例,是为了方便不熟悉 Matlab 语法的用户。事实上,Matlab 语法接近自然语言,而化学平衡中的方程相对简单,所以方程输入所涉及的 Matlab 语法容易掌握,概况为以下要点:

1) 变量区分大小写。

2) 字母x和y是指定的自变量和因变量,不能他用。

3) 以%开始的行是注释。建议进行必要的注释,以备参考,因为所有用户输入的方程都被自动保存在一个数据库中。

4) 如果方程表达式比较复杂,可以使用一些临时变量,参见"Syntax"按钮提供的实例。

5) 每条语句应该以分号结束(用户如果忽略,软件会智能添加)。

6) 运算符+、-、*、/、^分别代表加、减、乘、除、和乘方。对于开*n*次方,可以使用^(1/*n*)。负数开奇数次方 Matlab 给出复数结果,如(-8)^(1/3) = 1.0000 + 1.7321*i*,为了避免这一点,建议使用 nthroot,如nthroot(-8,3) = -2。

(7) 如果表达式较长,输入时会自动折行。用户也可以自己断行,断行处添加省略号…。

方程输入完成后,用户需要点击"Finish"按钮,进行下一步。"Clear"按钮清除所有输入。 "Function DB"按钮进入方程库,在3.3节详细介绍。

3.2 图像绘制和方程求解

函数图像的绘制和方程求解在Action功能区完成。如图1所示,功能区下方是显示函数图像的坐标系。功能区上方是按钮、文本和编辑框等控件,这些控件组成一句完整表述: Plot the function from 1e-14 to 1, or around 0.0, with 10000 points, solve it。期望以这种扁平化方式既解释方程求解的过程,又完成相应功能,同时保持界面的简洁清晰。

区间端点的缺省值为10⁻¹⁴和1,是为了方便化学平衡中组分浓度的求解,因为浓度通常处于这个 区间。区间端点的具体数值并不重要,只需满足"函数在区间内与x轴只有一个交点"的要求即可。 用户如果知道方程的近似解,还可以选择在这个近似解附近绘图,软件会自动搜索一个满足要求的求 根区间。当区间端点的数量级相差太大时,软件自动选择对数坐标。

用户单击 "Plot the function" 按钮来绘制函数图像。如果坐标系背景为绿色,说明函数与x轴只 有一个交点——满足"二分法"要求,然后单击"solve it"按钮,即显示求根结果,结果同时也复制 到剪贴板。如果坐标系背景为红色,表明"二分法"的求根条件不满足(没有交点或者有多个交点), "solve it"按钮为不可点击状态。如果存在多个交点,通过工具栏上的按钮对图像进行缩放或者平 移,改变横坐标的范围,直到坐标系重新变为绿色("solve it"按钮同时变为可点击状态),然后进行 求解。通过这种方式,可以求出所有交点。

3.3 方程库

用户输入的方程如果正确,会自动保存在一个数据库中。单击"Function DB"按钮进入数据 库。数据库缺省界面如图2(a)所示。按钮"Previous"和"Next"用于浏览数据库中的方程,方程的 位置和创建时间显示为图中的蓝色文本。鼠标右键单击蓝色文本,文本消失,取而代之的是一个滑动 条,见图2(b)。滑动条的功能与按钮"Previous"和"Next"相同,但是操作更加快捷,适用于方程 较多时浏览和定位;滑动条的提示信息是方程位置和创建时间。鼠标右键单击滑动条,滑动条消失, 蓝色文本复原。

用户如果想再次求解数据库中的某个方程,定位到该方程后单击"Choose"。软件将返回方程求 解界面,并自动完成方程的输入("Finish"按钮处于不可点击状态),用户直接在Action功能区实施 求解。

单击按钮 "Delete" 或者 "Purge",可以删除当前方程或者数据库中所有方程。按钮 "Undo"用 于撤销 "Purge" 或者一次 "Delete" 操作。如果用户删除了多个方程,那么按钮 "Undo" 无法复原数 据库,此时单击窗口右上角的X退出软件(而不是 "Close" 按钮退出数据库),那么原数据库不受影响。

数据库以二进制格式保存。可以通过按钮"Export"将数据库中方程导出到一个文本文件。

3.4 软件其他功能

软件提供一定的界面定制:用户可以修改窗口大小,文本和按钮的字体大小。这样,在不同屏幕 分辨率下,特别是高分屏,也能获得较好的界面体验。

界面定制与Matlab版本相关。一台计算机上如果安装了多个版本的Matlab,可以在不同版本下 对软件界面进行分别定制,互不干扰。不同版本Matlab对图形窗口的设置以及字体渲染有时略有差 异,而针对Matlab版本的界面定制可以克服这种差异对于界面体验的影响。

☑ iroots2 (v2017.r3) ☑ ∰	▲ iroots2 (v2017.r3)
Functions Solved Previously	Functions Solved Previously
Function k = 1.75e-5; c = 6.69e-6; y = c*x / (x + k) - 1e-14/x + x; Function 3 / 29, created at 21-Sep-2016 14:04:05 Previous Next Choose Close Delete Purge Undo Export	Function k = 1.75e-5; c = 6.69e-6; y = c*x / (x + k) - 1e-14/x + x; Previous Next Choose Close Delete Purge Undo Export
By Limin Shao, LSHAO@ustc.edu.cn. Free for non-commercial use only. (a)	By Limin Shao, LSHAO@ustc.edu.cn. Free for non-commercial use only.

图 2 方程库界面 (a)缺省界面:(b)鼠标右键单击蓝色文本后的界面 电子版为彩图

软件提供新版本查询功能。用户点击工具栏上的"U"按钮,可以手动查询新版本;软件会定期 自动查询新版本(不会上传任何用户信息)。如果有新版本,在得到用户允许后,软件会自动完成更 新,用户数据(界面定制和方程库)不受影响。

3.5 进一步说明

在方程输入面板,用户通过右键菜单或者常规快捷键进行文本的复制、粘贴、剪切和全选。但 是,面板不支持撤销操作以及相应快捷键ctrl+z,这是Matlab的限制。

本软件有意降低对用户 Matlab 编程知识的要求,以突出易用性,代价是无法利用 Matlab 在矩阵运算方面的优势。

限于条件,本软件没有在Mac系统和Linux系统下进行检测,尤其是文件创建、删除等操作。

针对具有一定Matlab编程知识的用户,还开发了另一个功能基本相同的求解软件,名为iroots,这也是文献[4]附录4中的版本,下载地址是http://staff.ustc.edu.cn/~lshao/misc.html。iroots的易用性不如iroots2,但是更加灵活,并且不依赖于操作系统和屏幕分辨率。

软件保留版权。对于非商业用户,软件免费使用,免费升级。iroots同样是免费软件,并且提供 源代码。

还开发了Android版本,用户可以在"小米应用商店"通过搜索 equation solver 安装使用,也可以 从上述地址下载 apk 文件。

4 软件应用

分析化学中的方程一般不太复杂,而且多是求解浓度,例如常见的求pH问题。所以,只要方程 输入正确,使用软件默认的求根区间[10⁻¹⁴,1],通常可以顺利求解,而且只需两步:单击 "Plot the function" 绘图,图像背景绿色时单击 "solve it"。

如果涉及多个化学平衡,方程求解可能存在某些困难,包括:①方程比较复杂,有时甚至难以 得到v=f(x)这样的显式方程,因此输入繁琐、易错;② 难以确定求根区间;③存在多个解。对于第 1个困难,输入表达式时适当使用辅助变量。对于第2和第3个困难,要充分利用图像,并结合具体 问题中的信息,综合判断。下面通过3个例题进行说明,例题全部选自文献[4],解题过程突出软件的 使用,省略方程推导。

例1 0.050 mol·L⁻¹的 I₂溶液作为滴定剂(含1.0 mol·L⁻¹KI),滴定 0.10 mol·L⁻¹的 Na₂S₂O₃溶液。 以淀粉为指示剂,当溶液中I₃的浓度为5.0×10⁻⁶ mol·L⁻¹时,溶液由无色变为蓝色,计算终点误差。 (电对 I_3/I^- 和 $S_4O_6^2/S_2O_3^2$ 的条件电势 $E_1^{\ominus'}$ 和 $E_2^{\ominus'}$ 分别为 0.545 V 和 0.080 V)

解: 解题关键在于 R, R = V₆₀/V₅₀, 其中 V₆₀和 V₅₀分别表示滴定终点和化学计量点时加入 I₅溶液的体 积。通过推导,得到以下方程:

 $10^{2\frac{E_2^{\ominus'} - E_1^{\ominus'}}{0.059} + 6} =$ $\frac{5(R+1)^2(0.10001-0.09999R)^2}{(1.09999R-1.0\times10^{-5})^3(0.049995R-5\times10^{-6})}$

方程形式复杂,编程时将其中的某些项表示为辅助变量,这样可以使表达式简洁可靠。下面是参考代 码,在Function功能区输入后单击"Finish"按钮。

const = $10^{(0.08 - 0.545)}/(0.059 + 6)$;

 $aux1 = 5 * (x + 1)^{2} * (0.10001 - 0.09999 * x)^{2};$

 $aux2 = (1.09999 * x - 1e - 5)^{3};$

aux3 = (0.049995 * x - 5e - 6);

y = const * aux2 * aux3 - aux1;

对于该问题, $R \approx 1$, 所以选择在1.0附近绘图。图像背景红色, 说明求根区间内函数与x轴没有 交点或者有多个交点——不满足"二分法"求解要求。放大图像进行查看,见图3(a)。从图3(a)中没 有看到明显的交点,显然是因为数据点数不够。解决这个问题的有效办法是缩小求根区间。

将区间端点设为0.999和1.001,重新绘制函数图像,并再次放大,见图3(b)。从图3(b)中可以 清楚地看到两个交点。明确交点后,求解就比较简单。通过工具栏的平移按钮,将一个交点移出 坐标系后(图像背景变为绿色,按钮 "solve it"变为可点击状态),即可求解。由此得到两个根,分 别是1.000208和1.000192。根据具体问题的分析⁽⁴⁾, R应该取值1.000192,由此计算出终点误差E₄= $(R-1) \times 100\% = 0.019\%$

例2 将CdS 置于 $c_{\text{NaCN}} = 0.10 \text{ mol·L}^{-1}$ 的碱性溶液中,沉淀溶解平衡后 pH = 10.0。需要考虑沉淀 溶解对溶液原有[CN⁻]的影响,计算CdS的溶解度。(CdS: $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-27}$; H₂S: $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 7.1 \times 10^{-15}$; HCN: $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$; Cd²⁺-CN⁻配离子: $\beta_1 = 3.0 \times 10^5$, $\beta_2 = 4.0 \times 10^{10}$, $\beta_3 = 1.7 \times 10^{-10}$; HCN: $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$; Cd²⁺-CN⁻配离子: $\beta_1 = 3.0 \times 10^5$, $\beta_2 = 4.0 \times 10^{10}$, $\beta_3 = 1.7 \times 10^{-10}$; HCN: $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$; Cd²⁺-CN⁻配离子: $\beta_1 = 3.0 \times 10^5$, $\beta_2 = 4.0 \times 10^{10}$, $\beta_3 = 1.7 \times 10^{-10}$; HCN: $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$; Cd²⁺-CN⁻配离子: $\beta_1 = 3.0 \times 10^{5}$, $\beta_2 = 4.0 \times 10^{10}$, $\beta_3 = 1.7 \times 10^{-10}$; Cd²⁺-CN⁻配离子: $\beta_1 = 3.0 \times 10^{5}$, $\beta_2 = 4.0 \times 10^{10}$, $\beta_3 = 1.7 \times 10^{-10}$; Cd²⁺-CN⁻</sub> 10^{15} , $\beta_4 = 6.0 \times 10^{18}$)

解: 解题关键在于[CN-]。通过推导,得到以下方程,其中x表示[CN-]。

 $\frac{K_{\rm sp}(\beta_1 x + 2\beta_2 x^2 + 3\beta_3 x^3 + 4\beta_4 x^4)}{(0.10 - x/\delta_{\rm CN^-})\delta_{\rm S^{2-}}} = \frac{(0.10 - x/\delta_{\rm CN^-})(1 + \beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)}{(\beta_1 x + 2\beta_2 x^2 + 3\beta_3 x^3 + 4\beta_4 x^4)}$

类似于例1,输入方程表达式时使用辅助变量。下面是参考代码,在Function功能区输入后单击 "Finish"按钮。

k1 = 1.3e-7; k2 = 7.1e-15; k = 6.2e-10; h = 1e-10; ksp = 1e-27; b1 = 3e5; b2 = 4e10; b3 = 1.7e15; b4 = 6e18; $aux1 = 1 + b1 * x + b2 * x^{2} + b3 * x^{3} + b4 * x^{4};$ $aux2 = b1 * x + 2 * b2 * x^{2} + 3 * b3 * x^{3} + 4 * b4 * x^{4};$ $aux3 = k1 * k2 / (h^2 + k1 * h + k1 * k2);$



图3 例1方程的图像 (a)在1.0附近的图像;(b)0.999-1.001上的图像 电子版为彩图

aux4 = k / (h + k);

y = ksp * aux2 / (0.1 - x / aux4) / aux3 - (0.1 - x / aux4) * aux1 / aux2;

 $Cd^{2+}-CN^{-}$ 配合物的生成致使[CN⁻] < 0.10;但是CdS非常难溶,释放出的Cd²⁺很少,故[CN⁻]也不 会太小。这样,未知数[CN⁻]很有可能处于软件默认的求根区间10⁻¹⁴ – 1之中,于是直接点击 "Plot the function"进行绘图。

图像背景为红色,放大后查看函数与x轴似乎只有一个交点,如图4(a)所示。连续放大数次后发现其实不只一个交点,如图4(b)所示。明确了交点后,通过工具栏的平移按钮,分别将其他交点移出 坐标系(图像背景变为绿色,按钮 "solve it" 变为可点击状态),然后求解得到两个根8.5877×10⁻²和 8.6347×10⁻²。两个根很接近,所以图4(a)中看起来只有一个交点。

方程中的项 $0.10 - x/\delta_{CN}$ 应该大于零,将相应数值代入,得到x < 0.08611。所以,符合题意的根是 8.5877 × 10^{-2} mol·L⁻¹。

值得指出的是,图4(b)中并没有3个交点,中间的其实是函数在0.08611附近的一个间断点。如果 整理原方程,在等号两侧同时乘以(0.10 – *x*/δ_{CN}),再进行求解,那么图像中就只有两个交点。当然, 这种整理对于本软件来说并非必要,而且还增加了求解时间。

例3 配制 0.050 mol·L⁻¹的 H₂C₂O₄溶液用于酸碱滴定,由于失误使用了自来水。自来水的硬度较大,其中 Ca²⁺的浓度约为 0.0070 mol·L⁻¹。计算该溶液的 pH。(CaC₂O₄: $K_{sp} = 2.3 \times 10^{-9}$; H₂C₂O₄: $K_1 = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_2 = 6.4 \times 10^{-5}$)

解:通过推导,得到以下两个方程:

$$[\mathrm{H}^{+}] + 2\frac{K_{\mathrm{sp}}}{[\mathrm{C}_{2}\mathrm{O}_{4}^{2-}]} = \frac{K_{\mathrm{I}}[\mathrm{H}^{+}] + 2K_{\mathrm{I}}K_{2}}{[\mathrm{H}^{+}]^{2} + K_{\mathrm{I}}[\mathrm{H}^{+}] + K_{1}K_{2}} \left(0.043 + \frac{K_{\mathrm{sp}}}{[\mathrm{C}_{2}\mathrm{O}_{4}^{2-}]}\right) + 0.014 + \frac{K_{\mathrm{w}}}{[\mathrm{H}^{+}]}$$
(1)

Vol.32



图4 例2方程的图像 (a) 放大图像; (b) 交点附近的放大图像 电子版为彩图

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \left(0.043 + \frac{K_{sp}}{[C_2O_4^{2-}]}\right)$$

(2)

方程组中的未知数是[H⁺]和[C₂O₄²⁻]。将式(1)代入式(2)以消去[C₂O₄²⁻],即可得到关于[H⁺]的方程。 使用本软件时,其实没有必要推导出方程的显式形式,通过辅助变量即可。下面是参考代码,其中辅 助变量aux3是通过式(1)得到的[C₂O₄²⁻]。在Function功能区输入后单击"Finish"按钮。

ksp = 2.3e-9; k1 = 5.9e-2; k2 = 6.4e-5;

 $aux1 = x^2 + k1 * x + k1 * k2;$

aux2 = (k1 * x + 2 * k1 * k2) * 0.043 / aux1 + 0.014 + 1e - 14 / x - x;

aux3 = (2 * ksp - ksp * (k1 * x + 2 * k1 * k2)/aux1)/aux2;

y = aux3 - k1 * k2/aux1 * (0.043 + ksp/aux3);

在软件默认的求根区间 $10^{-14}-1$ 内绘图,见图 5(a)。图像背景为绿色,单击"solve it"按钮,得 到x = 0.1004。但是,这个结果与实际情况不符,因为 0.050 mol·L⁻¹的 H₂C₂O₄即使完全离解,[H⁺]才 是 0.10。

放大图像仔细检查函数与x轴的相交情况,结果见图5(b)。从中可以发现,在0.04附近函数值趋向正值,但是由于默认求根区间端点的数量级相差太大,致使0.04附近的数据点分配不足,正函数值最终没有能够出现。

基于上述分析,缩小求根区间,如0.03-0.04,重新绘图,即可求得[H⁺] = 3.97×10^{-2} ,这才是符 合题意的解,所以pH = 1.40。



图5 例3方程的图像 (a) 原图像; (b) 放大图像 电子版为彩图

5 结 语

在分析化学课程中大规模推广精确解析已经可行。"去公式化"课程体系提供了理论框架;计算 设备的高性能和高度普及提供了硬件支持。为了提高效率,基于 Matlab 语言开发了一款方程求解软 件。该软件突出易用性,对用户的编程要求非常低;针对化学平衡特点设计,提供简洁的界面、直 观的图像和自然的人机交互,从而实现复杂方程的高效求解。还开发了 Android 系统版本,同样免费 使用。该方案能够显著降低方程求解的软件使用成本,为化学平衡精确解析的大规模推广提供进一 步支持。

参考文献

- [1] 武汉大学.分析化学.第5版.北京:高等教育出版社,2006.
- [2] 华中师范大学等6校合编.分析化学.第4版.北京:高等教育出版社,2011.
- [3] 李龙泉,朱玉瑞,金 谷,江万权,邵利民.定量化学分析.第2版.合肥:中国科学技术大学出版社,2005.
- [4] 邵利民.分析化学.北京:科学出版社,2016.
- [5] 薛泽春,程晓东,李连之,张宪玺,李大成.大学化学, 2015, 30 (3), 80.
- [6] 赵 鑫, 王殿书, 丛培盛, 朱仲良. 计算机与应用化学, 2010, 27 (2), 257.
- [7] 黄千姿, 唐美华, 张之翼, 边 敏, 卜洪忠, 孙尔康, 陈国松. 大学化学, 2016, 31 (3), 78.
- [8] 岳宣峰, 张智娟, 张延妮. 大学化学, 2016, 31 (8), 89.
- [9] 甘 峰, 李攻科. 大学化学, 2005, 20 (3), 51.