

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической и коллоидной химии

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОННЫХ ТАБЛИЦ
ДЛЯ ОБРАБОТКИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ
В КУРСЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Методические рекомендации
по дисциплине «Физическая химия»**

Минск 2014

УДК 004.91:544(075.8)

ББК 24.5я75

И88

Рассмотрены и рекомендованы редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

Составитель

А. К. Болвако

Рецензент

кандидат технических наук, доцент кафедры
информационных систем и технологий учреждения образования
Белорусский государственный технологический университет

А. А. Дятко

И88 **Использование электронных таблиц для обработки экспериментальных данных в курсе физической химии** : метод. рекомендации по дисциплине «Физическая химия» / сост. А. К. Болвако. – Минск : БГТУ, 2014. – 50 с.

Пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Физическая химия» и содержит методические рекомендации, выполнение которых позволит улучшить подготовку студентов в области обработки экспериментальных данных с использованием электронных таблиц.

УДК 004.91:544(075.8)

ББК 24.5я75

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время электронные таблицы являются универсальным инструментом для выполнения не слишком сложных инженерных расчетов, в частности, их можно эффективно использовать для обработки экспериментальных данных, получаемых при выполнении лабораторного практикума по физической химии. Для обработки экспериментальных результатов могут быть применены следующие математические и графические методы: статистическая обработка данных, построение и анализ графических зависимостей, регрессионный анализ и др. Следует отметить, что все указанные виды обработки являются базовыми в электронных таблицах, а для математической и статистической обработки существуют специальные встроенные функции. Кроме того, сегодня электронные таблицы получили широкое распространение и могут быть использованы широким кругом пользователей, не обладающих достаточными знаниями таких специализированных программных продуктов, как MathCAD, Matlab, Microcal Origin и т. п.

Применение электронных таблиц позволяет унифицировать формирование отчетов о выполненных лабораторных работах, представлять графические данные в удобном и современном виде, а также проводить эффективную обработку любого массива данных. Такой подход позволяет осуществлять проведение экспериментальных работ по физической химии на качественно новом уровне и соответствует современным требованиям к подготовке инженеров-технологов.

В данном пособии рассмотрены основные приемы работы с приложением *«Практикум по физической химии»* на базе электронных таблиц для проведения математической, графической и статистической обработки экспериментальных результатов, приведены способы расчетов с использованием наиболее распространенных встроенных функций, а также показан пример выполнения индивидуального задания по теме *«Химическая кинетика»* с использованием электронных таблиц. Методика выполнения лабораторных работ изложена в соответствующих практикумах [1–5].

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В приложении «Практикум по физической химии» (далее – «Практикум по ФХ») для построения линейных графических зависимостей используется регрессионный анализ, который позволяет получать уравнение прямой линии, наиболее полно соответствующей исходным экспериментальным данным.

В Microsoft Excel регрессионный анализ осуществляется путем построения линии тренда, добавить которую можно, щелкнув правой клавишей мыши по ряду на графике и выбрав в контекстном меню пункт **Добавить линию тренда...** (рис. 1).

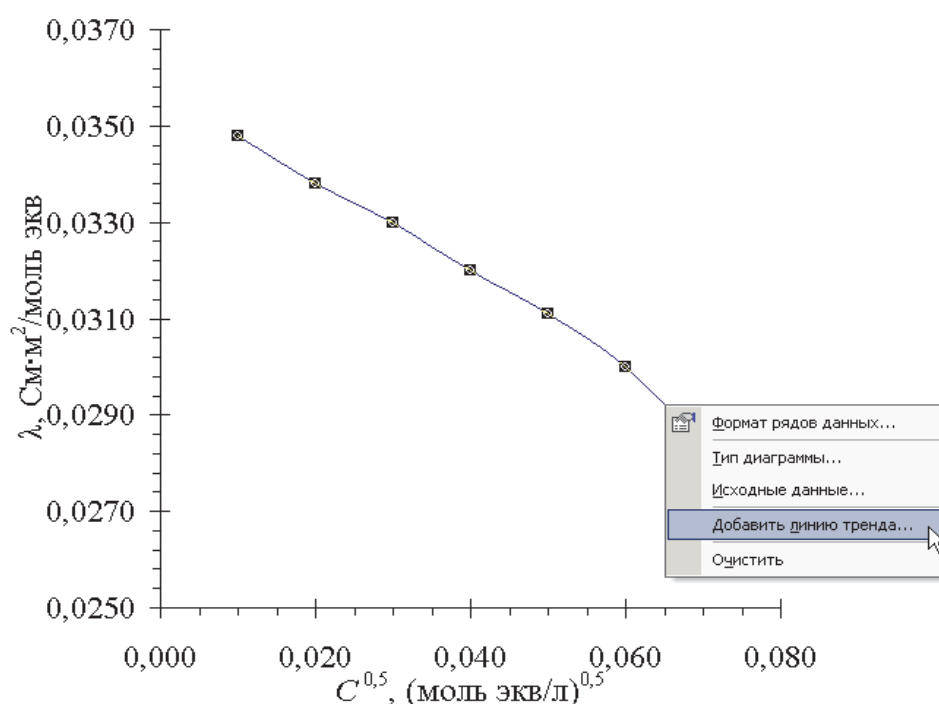


Рис. 1. Добавление линии тренда на график

Для линейного регрессионного анализа на вкладке **Тип** следует выбрать **Линейный** (рис. 2, а), а на вкладке **Параметры** установить переключатели **Показывать уравнение на диаграмме** и **Поместить на диаграмму величину достоверности аппроксимации R^2** (рис. 2, б). В результате на график будет нанесена линия, полученная по экспериментальным данным методом наименьших квадратов, а также отображено уравнение этой линии и величина R^2 (рис. 3). Для наглядности линию, соединяющую экспериментальные данные плавной кривой, нужно удалить с графика.

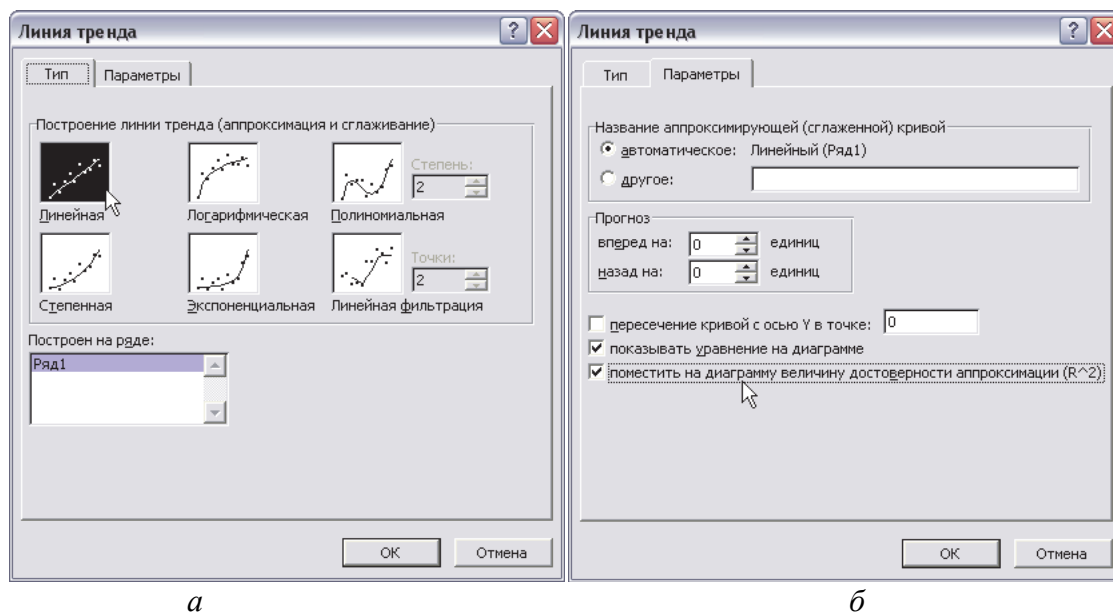


Рис. 2. Построение линии тренда:
a – указание типа; *б* – настройка параметров отображения

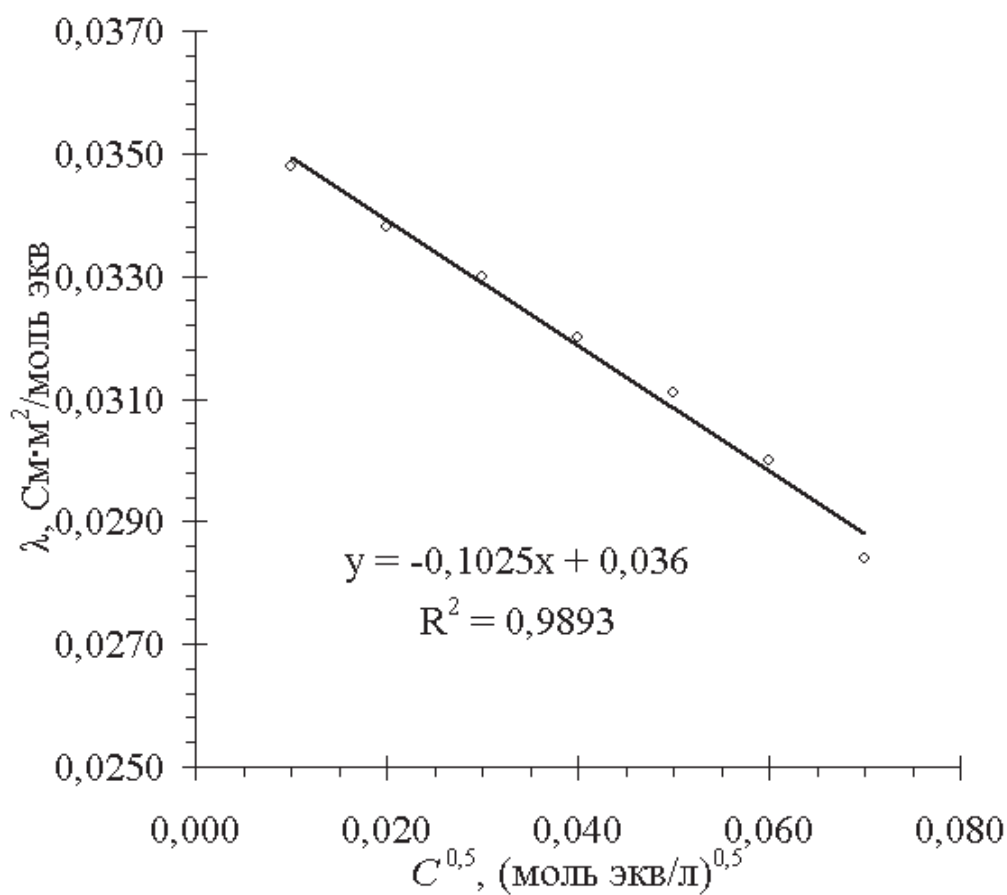


Рис. 3. График с нанесенной линией тренда

Примечание. Здесь и далее описание приводится применительно к Microsoft Excel 2003, однако работа в других версиях осуществляется аналогично.

Отличия заключаются в наименовании пунктов меню и расположении элементов интерфейса.

Линейный **регрессионный анализ** заключается в аппроксимации данных по методу наименьших квадратов в соответствии со следующим уравнением:

$$y = ax + b, \quad (1)$$

где a – тангенс угла наклона; b – координата пересечения линии с осью ординат при $x = 0$.

Расчет коэффициентов a и b уравнения осуществляется по соотношениям (2) и (3):

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i \bar{y}_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n \bar{y}_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (2)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n \bar{y}_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i \bar{y}_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (3)$$

где n – число пар экспериментально измеренных величин x_i и y_i ; \bar{y} – среднее значение [9].

Примечание. В Microsoft Excel расчет коэффициента a может быть осуществлен с использованием встроенной функции НАКЛОН(), а коэффициента b – с использованием функции ОТРЕЗОК().

См. пример в Приложении 2.

Одним из основных критериев точности построения линейного графика (1) может служить величина **квадрата смешанной корреляции (коэффициента детерминации) R^2** .

Данная величина представляет собой число от 0 до 1, которое отражает близость значений линии регрессионного графика к фактическим данным.

График наиболее точно соответствует значениям исходных данных, когда коэффициент детерминации максимально приближается к 1. Для вычисления значения R^2 используется следующая формула:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (4)$$

где \hat{y}_i – значение в i -й точке, полученное при аппроксимации.

Одна и та же величина коэффициента детерминации будет по-разному определять достоверность регрессионного уравнения для малых и больших выборок – с ростом количества параллельных опытов значение R^2 , при котором данные будут описываться удовлетворительно, понижается [6].

На практике достаточная линейность графика и, как следствие, точность расчетов по нему достигаются, когда величина R^2 составляет не менее 0,9.

Коэффициент детерминации удобен тем, что его легко трактовать: высокое значение (близкое к 1) означает хорошую корреляцию. Однако его легко ложно интерпретировать, поскольку корреляция и линейность связаны слабо, и ложную корреляцию легко получить вследствие неудачной выборки данных. Необходимо, чтобы R^2 был очень близок к 1 для надежного прогноза на основании прямой. По этим причинам коэффициент детерминации всегда следует интерпретировать в сочетании с графиком, построенным на основании полученных данных.

При графическом представлении экспериментальных данных целесообразным является указание доверительного интервала. Для этого может быть использован регрессионный анализ с оценкой погрешностей. Пример такого представления данных приведен на рис. 4. В данном случае на графике нанесена стандартная Y -погрешность.

Примечание. Погрешности при проведении химического эксперимента могут возникать практически на любом из этапов, от отбора пробы до вычисления результатов, в т. ч. за счет конечных погрешностей измерения объема мерной посудой, погрешностей использованных приборов, чистотой реактивов и т. д., и указание доверительного интервала позволяет наглядно оценить вклад погрешностей на вид полученной зависимости.

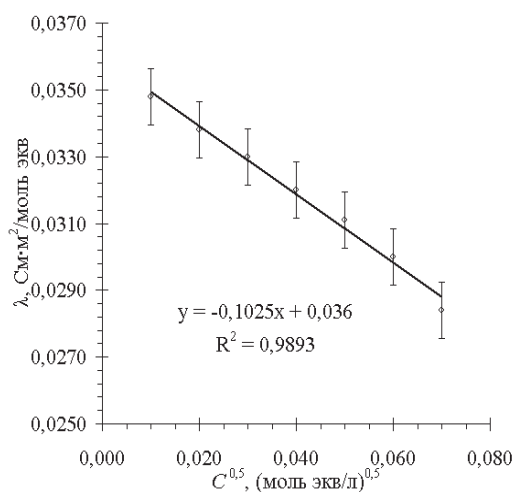


Рис. 4. Пример представления экспериментальных данных

На рис. 5 для сравнения приведен пример некорректно выполненного эксперимента (в случае, если в изученном диапазоне концентраций должна наблюдаться линейная зависимость). Как следует из рис. 5, в экспериментальных данных наблюдается выпадение третьей точки из прямолинейной зависимости, и это же следует из анализа величины R^2 , составляющей всего 0,832. Следовательно, для дальнейших расчетов необходимо либо рассмотреть возможность исключения выпадающей точки, либо выполнить дополнительные исследования (провести один или несколько параллельных опытов), чтобы на основании полученных данных приступить к расчетам.

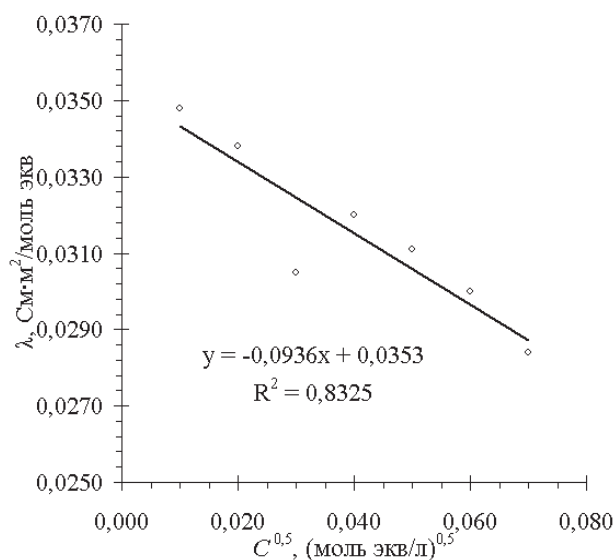


Рис. 5. Пример некорректно выполненного эксперимента при построении линейной графической зависимости

Подробную информацию об источниках погрешностей при выполнении экспериментальных работ по физической химии можно найти в практикуме [7], а также в специальных изданиях по химической метрологии и хемометрике [8–10]. Некоторые вопросы также кратко рассмотрены в издании [11].

2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ С ПРОГРАММОЙ

При работе с документом «Практикум по ФХ» используются макросы, поэтому перед началом работы необходимо убедиться, что они не отключены в настройках программы. Для этого в Microsoft Excel 2003 выберите пункт меню **Сервис – Параметры**. В открывшемся диалоговом окне выберите вкладку **Безопасность – Безопасность макросов** и установите **Средняя** или **Низкая** (рис. 6).

В первом случае при открытии книги будет задан вопрос, включать макросы или нет, а во втором – макросы будут включены изначально. Если макросы будут отключены, работа с элементами интерфейса и некоторые функции будут недоступны.

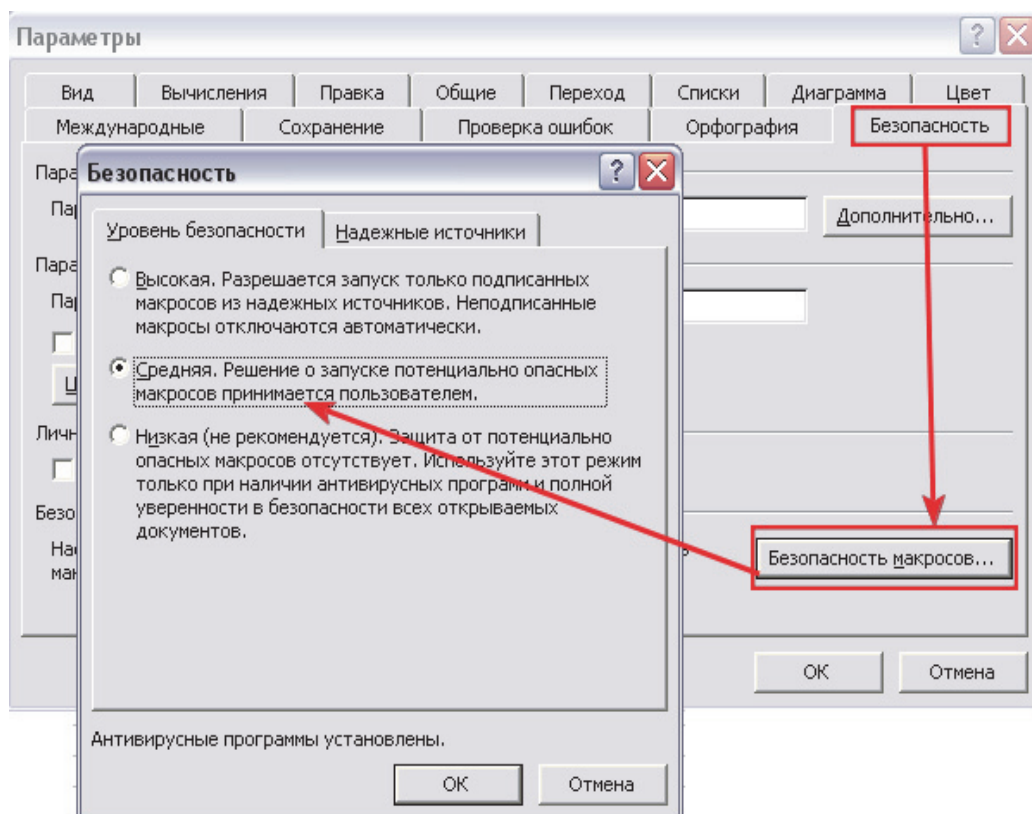


Рис. 6. Настройка уровня безопасности при работе с макросами

При работе с программой при открытии файла *Практикум по ФХ.xls* на запрос об отключении макросов следует выбрать команду **Не отключать** (рис. 7).

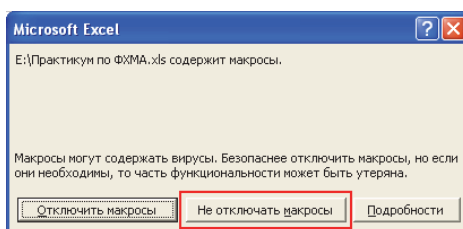


Рис. 7. Включение макросов при открытии документа

Примечание. В более поздних версиях Microsoft Excel, а также в программах, позволяющих работать с документами Excel 2003 (например, Open Office Calc), настройка безопасности осуществляется аналогично, однако некоторые функциональные возможности могут отсутствовать.

3. РАБОТА С ПРИЛОЖЕНИЕМ «ПРАКТИКУМ ПО ФХ»

Вид главного окна приведен на рис. 8. Навигация может осуществляться с использованием кнопок или с помощью ярлыков в нижней части окна. При наведении курсора мыши на кнопки в нижней части листа можно прочитать краткое описание каждого из модулей.

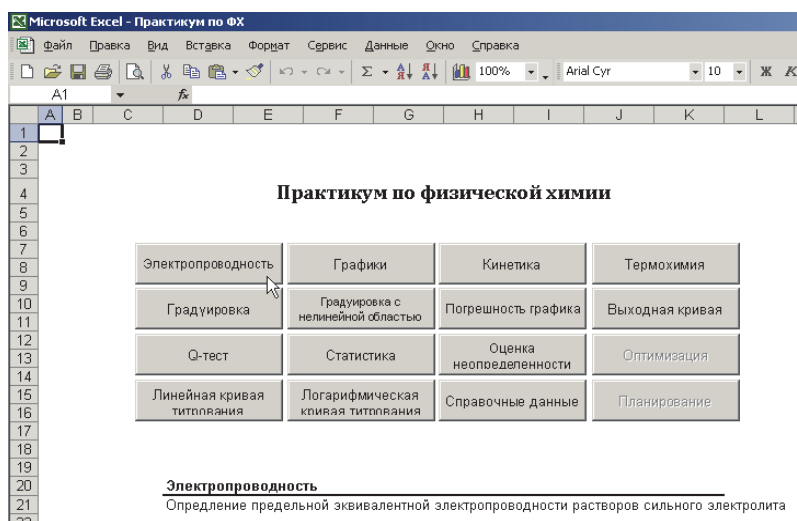


Рис. 8. Вид главного окна

Примечание Для ввода данных следует использовать только поля, которые отмечены **зеленым цветом**.

В других ячейках содержатся расчетные формулы и их изменять нельзя.

В программе имеются следующие возможности:

- построение градуировочных графиков методом наименьших квадратов с оценкой достоверности аппроксимации, в т.ч., при наличии области нелинейности;
- расчет погрешностей градуировочного графика;
- расчет статистических параметров для набора экспериментальных данных (среднее, среднее и стандартное отклонение, дисперсия, доверительный интервал для разного уровня доверительной вероятности и др.);
- отсеивание грубых промахов с помощью Q -теста;
- построение линейных и логарифмических кривых титрования (в интегральном и дифференциальном виде);
- определение константы скорости реакции колориметрическим методом;
- графическая обработка данных результатов термохимического эксперимента;
- построение произвольных графических зависимостей;
- оценка неопределенности результатов эксперимента.

Для всех работ предусмотрен вывод отчета для печати. Перед формированием отчета следует убедиться, что в ячейках отображается необходимое количество значащих цифр, на осях графиков указаны обозначения и размерность величин, а шкала удобно читается. При форматировании ячеек и графиков уменьшить или увеличить число отображаемых десятичных разрядов можно с помощью кнопок **Уменьшить разрядность** и **Увеличить разрядность** (рис. 9):

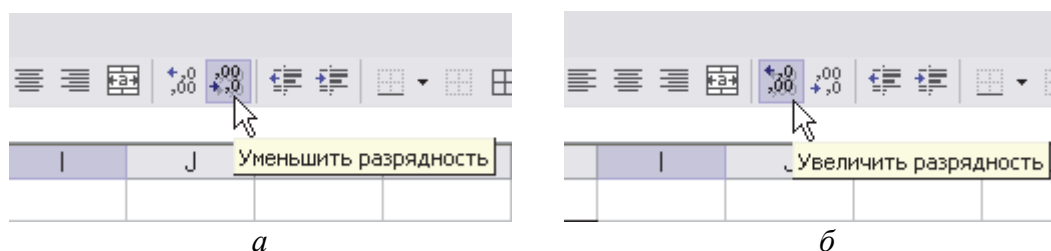


Рис. 9. Форматирование ячеек и графиков:

- a* – уменьшение числа отображаемых десятичных разрядов;
- б* – увеличение числа отображаемых десятичных разрядов

Для распечатки протокола о выполненной работе следует сформировать отчет нажатием кнопки **Отчет**, а затем выбрать пункт меню **Файл – Печать** и нажать кнопку **ОК**.

4. ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Построение градуировочного графика для расчета неизвестной концентрации используется в лабораторных работах, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Лабораторные работы, в которых используется построение градуировочного графика

Раздел	Номер работы	Название работы	Литература
Адсорбционное равновесие	4	Определение удельной поверхности твердого адсорбента	[4]

Для построения и использования градуировочного графика перейдите на лист **Градуировка** (рис. 10).

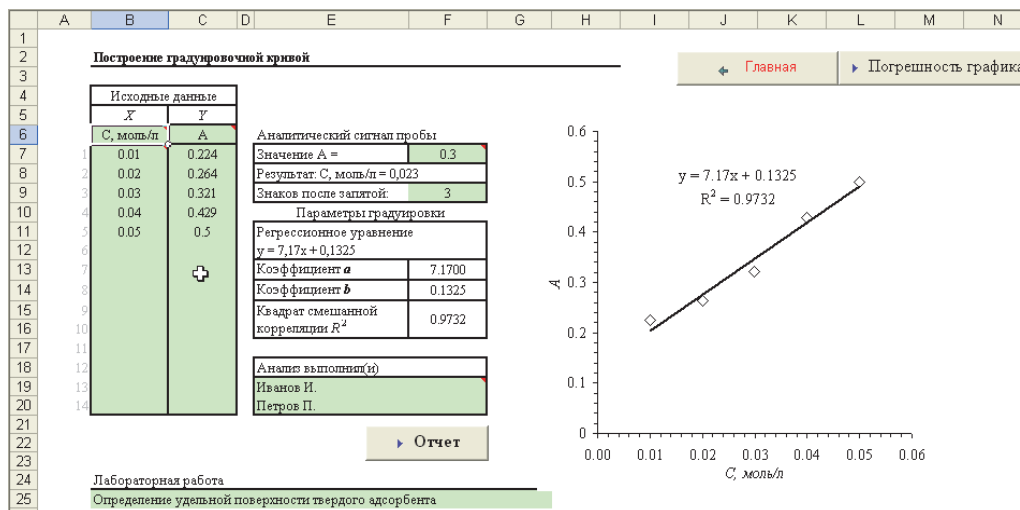


Рис. 10. Внешний вид листа **Градуировка**

Для обработки результатов лабораторной работы «Определение удельной поверхности твердого адсорбента» введите в ячейки B6:C6 название и размерность величин, заданных на осях абсцисс и ординат (концентрация красителя C и оптическая плотность раствора D),

а в ячейки В7:С20 – экспериментальные данные. Вид градуировочной зависимости автоматически отображается справа на графике. Коэффициенты a и b регрессионного уравнения (1) и квадрат смешанной корреляции R^2 вводятся в соответствующие ячейки автоматически из графика.

Оцените линейность полученных графиков по значению величины R^2 и визуально. В случае, если какая-то точка будет выпадать из графика, рассмотрите необходимость повторного проведения эксперимента или исключения данной точки из анализируемых данных.

Для исключения выпадающей точки необходимо удалить ее значение из области В7:С20, при этом параметры градуировки будут пересчитаны автоматически.

Для расчета равновесной концентрации красителя в ячейку F7 введите значения $D_{1, \text{равн}} - D_{4, \text{равн}}$, а в ячейку F9 – число знаков после запятой, с которым должен быть вычислен результат.

Проанализировав полученный график, введите свою фамилию и нажмите кнопку **Отчет**. Будет сформирован отчет, содержащий два экземпляра полученных графиков и результаты последнего расчета равновесной концентрации (рис. 11).

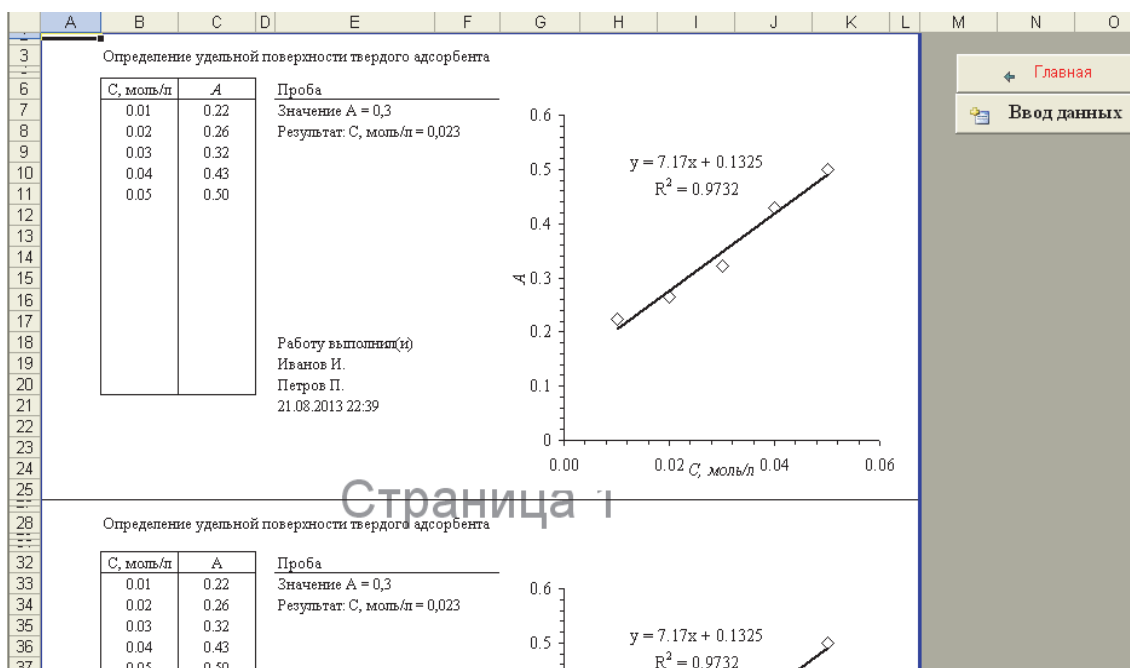
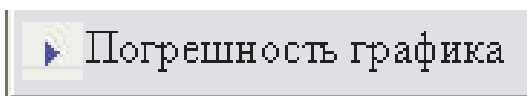


Рис. 11. Вид окна **Отчет** при построении градуировочного графика

Если необходимо, на страницу ввода данных можно вернуться с помощью кнопки **Ввод данных**.

Для обработки градуировочного графика с целью оценки значимости коэффициентов регрессионного уравнения и оценки погрешности градуировочного графика можно воспользоваться кнопкой



После нажатия на нее данные с листа **Градуировка** будут перенесены на лист **Погрешность графика** и будут выполнены необходимые расчеты (см. [разд. 6](#)).

5. РАСЧЕТЫ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Графическая обработка результатов эксперимента при определении предельной эквивалентной электропроводности сильных электролитов и при определении константы диссоциации слабых электролитов используется в работах, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Лабораторные работы, в которых используется графическая обработка результатов экспериментального определения электропроводности растворов электролитов

Раздел	Номер работы	Название работы	Литература
Электропроводность растворов электролитов	1	Электропроводность растворов сильных электролитов	[1]
	2 (вариант 2)	Электропроводность растворов слабых электролитов	[1]

Для определения предельной эквивалентной электропроводности сильного электролита необходимо перейти на лист **Электропроводность** (рис. 13).

Введите в ячейки В9:С9 название и размерность величин, заданных на осях абсцисс и ординат, а в ячейки В10:С23 – экспериментальные данные. Вид графической зависимости отображается справа на графике по мере ввода данных.

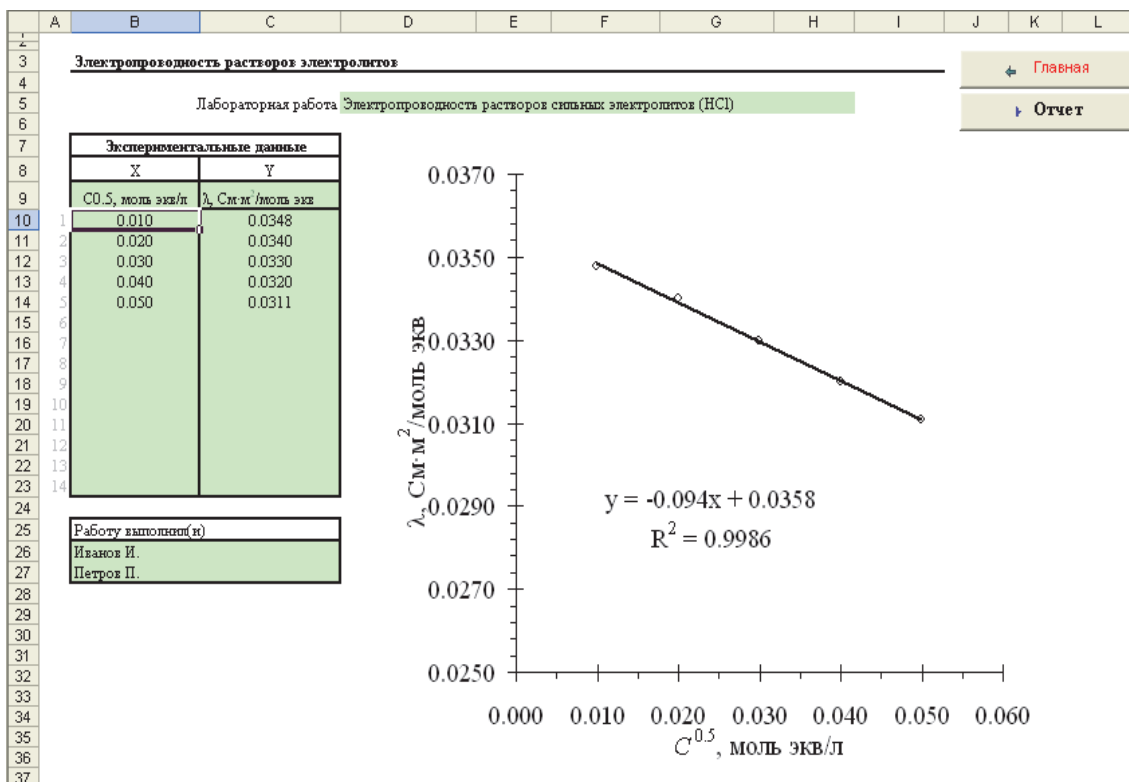


Рис. 13. Внешний вид листа **Электропроводность**

Примечание. На графике зависимости $\lambda = f\sqrt{C_n}$ для разбавленных растворов сильных электролитов должна наблюдаться прямая линия, как это следует из уравнения Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{C_n}, \quad (5)$$

где λ – эквивалентная электропроводность раствора электролита, $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль экв}^{-1}$; λ_0 – предельная эквивалентная электропроводность раствора электролита, $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль экв}^{-1}$; B – коэффициент уравнения Кольрауша, $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{л}^{0.5}\cdot\text{моль экв}^{-1.5}$; C_n – нормальная концентрация, $\text{моль экв}\cdot\text{л}^{-1}$.

Численное значение коэффициента b регрессионного уравнения, которое будет отображено на графике, полностью соответствует значению предельной эквивалентной электропроводности исследуемого электролита.

Обратите внимание на то, что коэффициент a представляет собой коэффициент B уравнения Кольрауша по абсолютной величине.

В примере, приведенном на рис. 12, $\lambda_0 = 0,0358 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль экв}^{-1}$; $B = -0,094 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{л}^{0.5}\cdot\text{моль экв}^{-1.5}$.

После ввода экспериментальных результатов оцените линейность полученной зависимости и величину квадрата смешанной корреляции R^2 . В случае, если какая-то точка будет выпадать из графика, рассмотрите необходимость повторного проведения эксперимента или исключения данной точки из анализируемых данных. Для исключения выпадающей точки необходимо удалить ее значение из области В10:С23.

Проанализировав полученный график, введите свою фамилию и нажмите кнопку **Отчет**. Будет сформирован отчет, содержащий два экземпляра полученных графиков (рис. 14).

При определении константы диссоциации слабого электролита (лабораторная работа № 2, вариант 2 [1]) последовательность действий аналогичная, при этом в качестве осей абсцисс и ординат указываются предварительно рассчитанные величины $1/\lambda$ и $C \square \lambda$ (по указанию преподавателя).

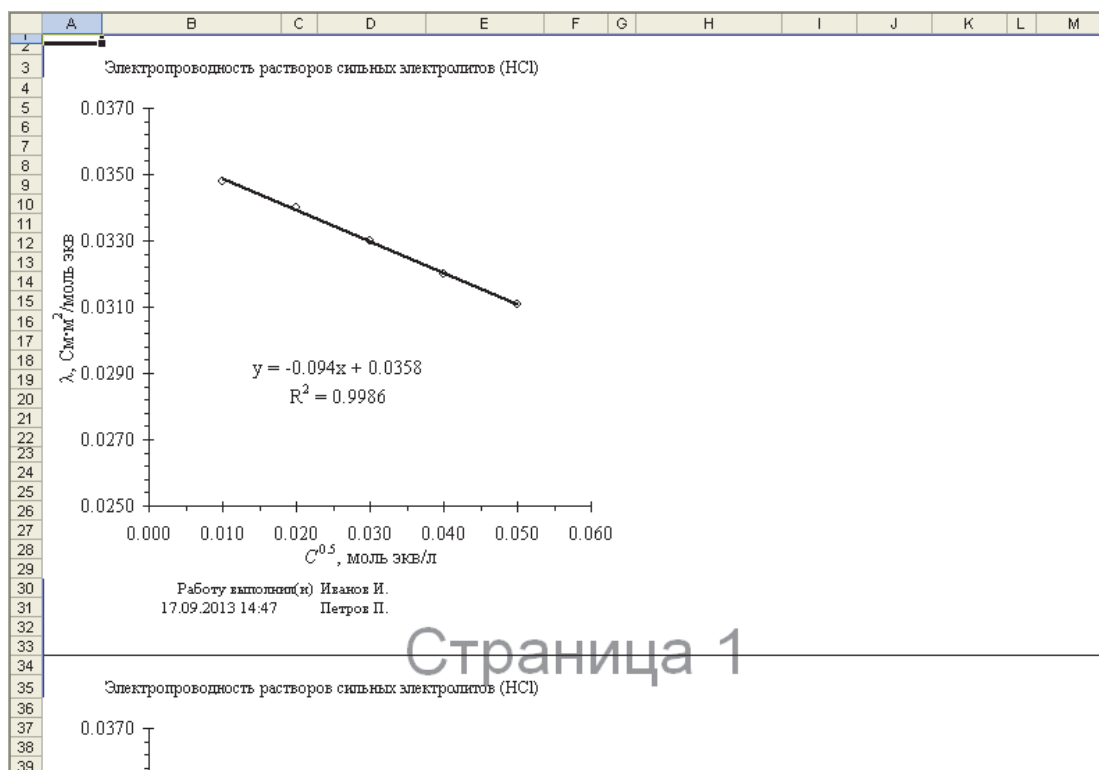


Рис. 14. Вид отчета при обработке результатов экспериментального определения электродоупроводности растворов сильных электролитов

С использованием коэффициентов a и b регрессионного уравнения, которые отображаются на графике, осуществляется расчет K_d и λ_0 исследуемого электролита.

6. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Помимо погрешностей, обусловленных применяемым оборудованием, реактивами и другими факторами, при расчетах с использованием уравнения (1) неизбежны погрешности, обусловленные графиком (погрешностями определения коэффициентов a и b регрессионного уравнения).

Для оценки погрешностей линейного графика перейдите на лист **Погрешность графика** (рис. 14) и введите исходные данные или нажмите кнопку **Погрешность графика** на листе **Градуировка** (рис. 9), и введенные на этом листе данные (не более 7 значений) будут перенесены для оценки погрешности автоматически.

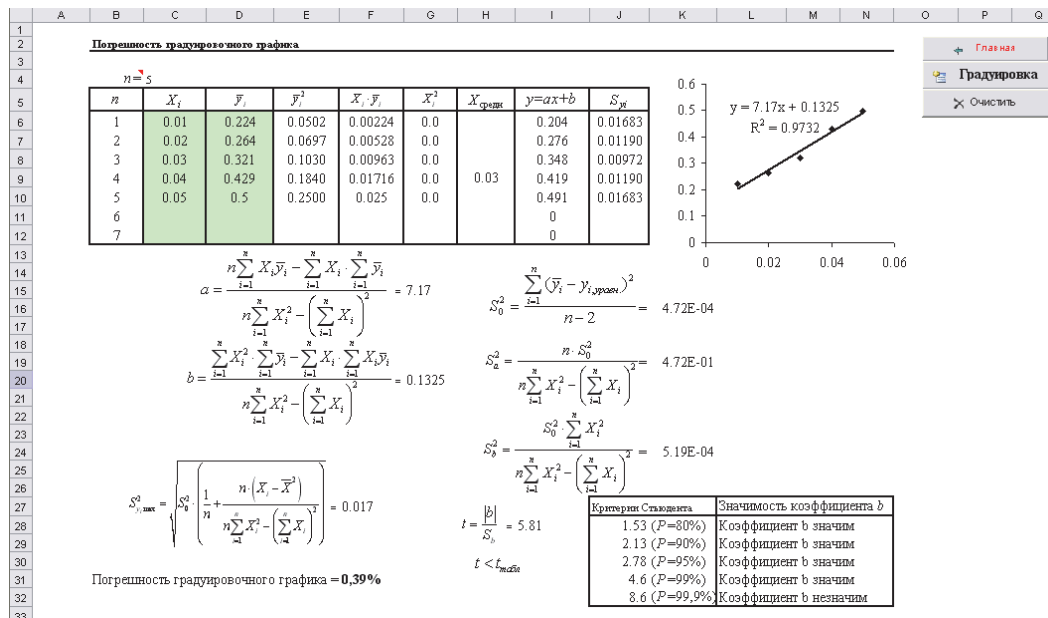


Рис. 14. Вид окна **Погрешность графика**

Введите исходные данные в ячейки C6:D12. Для введенных данных будут вычислены необходимые промежуточные значения и определены:

- коэффициенты a и b регрессионного уравнения;
- дисперсии оценок коэффициентов S_a^2 и S_b^2 ;
- дисперсия S_0^2 ;
- среднее квадратичное отклонение погрешности аппроксимации $S_{y, \max}^2$.

Кроме того, будет осуществлена проверка значимости коэффициента b с помощью t -критерия Стьюдента при различном уровне доверительной вероятности [11].

В ячейке F31 будет выведено значение погрешности градуировочного графика (погрешности аппроксимации), которое может быть использовано как одна из составляющих при определении доверительных границ систематической погрешности, а также используется в качестве одной из составляющих бюджета при оценке неопределенности измерений (см. [разд. 12](#)).

7. ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

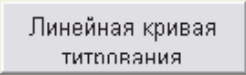
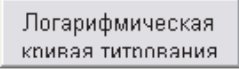
Построение кривых титрования с целью нахождения объема титранта в конечной точке титрования (далее – к. т. т.) используется в лабораторных работах, указанных в табл. 3.

Кривые титрования могут быть линейными (например, при кондуктометрическом титровании) или логарифмическими (потенциометрическое титрование). В зависимости от того, какой метод используется, необходимо выбирать тип кривой титрования.

Таблица 3

Лабораторные работы, в которых осуществляется построение кривых титрования

Раздел	Номер работы	Название работы	Литература
Электропроводность растворов электролитов	4	Кондуктометрическое титрование	[1]

Для построения линейной кривой титрования используется лист **Титрование_лин** (кнопка ) , для построения логарифмической кривой – лист **Титрование_лог** и кнопка  на главном листе практикума.

Для построения кривой титрования перейдите на необходимый лист. Для построения *линейной* кривой титрования (рис. 15) на соответствующем листе необходимо ввести в ячейки B12:C12 название и размерность величин, заданных на осях абсцисс и ординат, а в ячейки B13:C63 – экспериментальные данные. Введите в ячейку E6 концентрацию титранта, а в ячейки G6:G7 – фамилии исполнителей.

Оцените ход полученной кривой титрования. В случае, если какая-то точка будет выпадать, рассмотрите необходимость исключения данной точки из анализируемых данных.

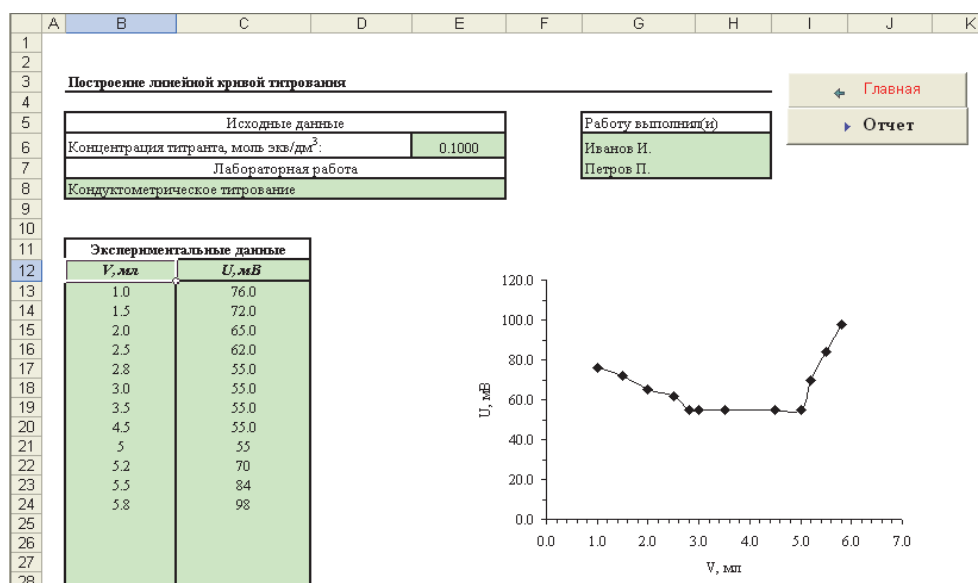


Рис. 15. Вид окна при построении линейных кривых титрования

Для исключения выпадающей точки необходимо удалить ее значение из области исходных данных (B13:C63) и расположить значения таким образом, чтобы в области ввода исходных данных не было не заполненных ячеек (рис. 16). Для формирования отчета нажмите кнопку

Экспериментальные данные		Экспериментальные данные		Экспериментальные данные	
V, мл	E, мВ	V, мл	E, мВ	V, мл	E, мВ
0,0	540	0,0	540	0,0	540
0,5	530	0,5	530	0,5	530
1,0	600	1,5	510	1,5	510
1,5	510	2,0	470	2,0	470
2,0	470	2,5	420	2,5	420
2,5	420	3,0	220	3,0	220
3,0	220	3,5	140	3,5	140
3,5	140	4,0	130	4,0	130
4,0	130	4,5	128	4,5	128
4,5	128	5,0	125	5,0	125
5,0	125				

a б в

Рис. 16. Последовательность удаления выпадающего значения при построении кривой титрования:
a – исходные данные, содержащие выпадающее значение; *б* – выпадающее значение удалено; *в* – данные упорядочены (нет незаполненных ячеек)

Для построения *логарифмической* кривой титрования перейдите на соответствующий лист (рис. 17).

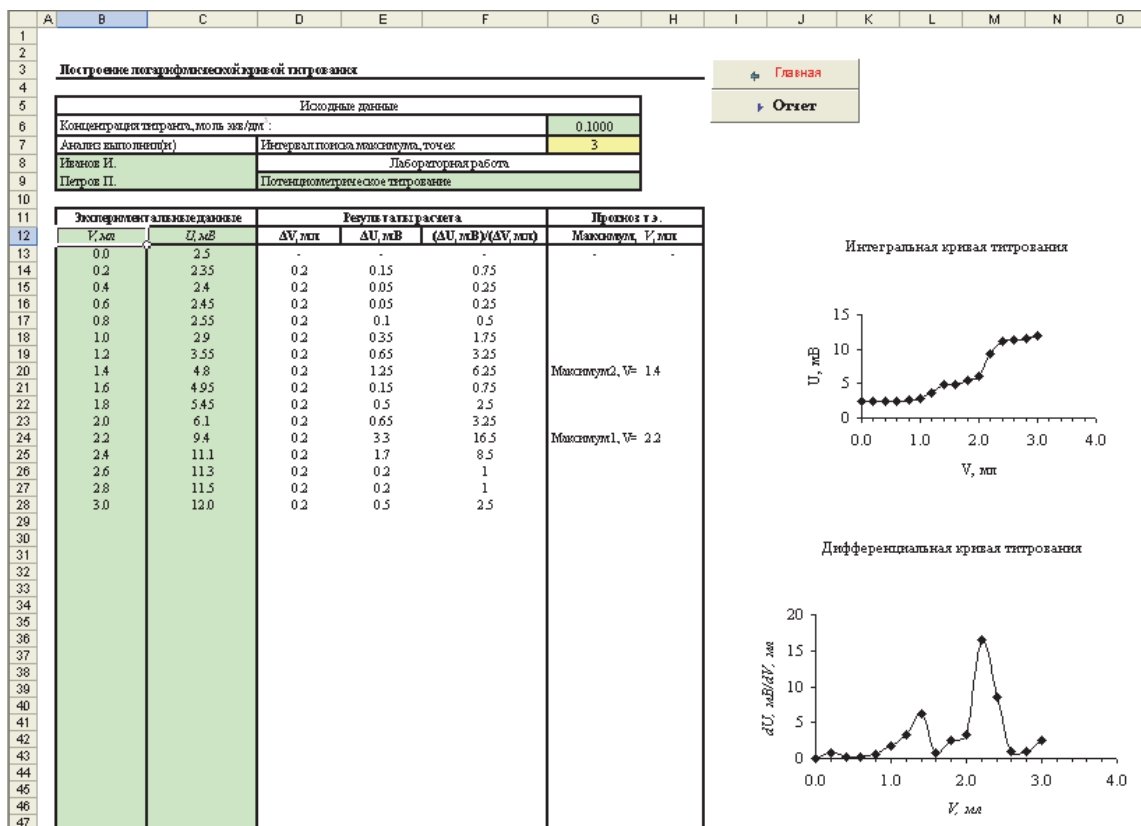


Рис. 17. Вид окна при построении логарифмических кривых титрования

Введите в ячейки B12:C12 название и размерность величин, заданных на осях абсцисс и ординат, а в ячейки B13:C63 – экспериментальные данные. Введите в ячейку G6 концентрацию титранта, а в ячейки B8:B9 – фамилии и инициалы исполнителей.

Оцените ход полученных кривых титрования. В случае, если какая-то точка будет выпадать, рассмотрите необходимость исключения данной точки из анализируемых данных.

Для исключения выпадающей точки необходимо удалить ее значение из области исходных данных (B13:C63) и расположить значения таким образом, чтобы в области ввода исходных данных не было не заполненных ячеек (рис. 16).

После окончания ввода и корректировки данных справа будут отображены вид интегральной (Y–X) и дифференциальной ($\Delta Y/\Delta X$ –X) кривых титрования. В столбце **Максимум** таблицы **Результаты расчета** будут автоматически определены первый и второй максимумы на дифференциальной кривой. Если второй максимум определяется

некорректно, введите в ячейку G7 (**Интервал поиска максимума**) целое число, больше 2, чтобы изменить область поиска максимального значения.

Примечание. Автоматическое определение точки эквивалентности не всегда может обеспечить получение корректных результатов! В случае сложного хода кривой титрования, близко расположенных или неотчетливых скачков на кривой отображаемые значения могут не соответствовать действительному положению точки эквивалентности! Помните, что окончательное слово в спорной ситуации остается за экспериментатором.

В случае, если на кривой титрования наблюдается несколько скачков, для определения объема титранта в к. т. т. можно подвести курсор к максимуму на дифференциальной кривой и определить значение аргумента (первое число в скобках после названия ряда) (рис. 18).

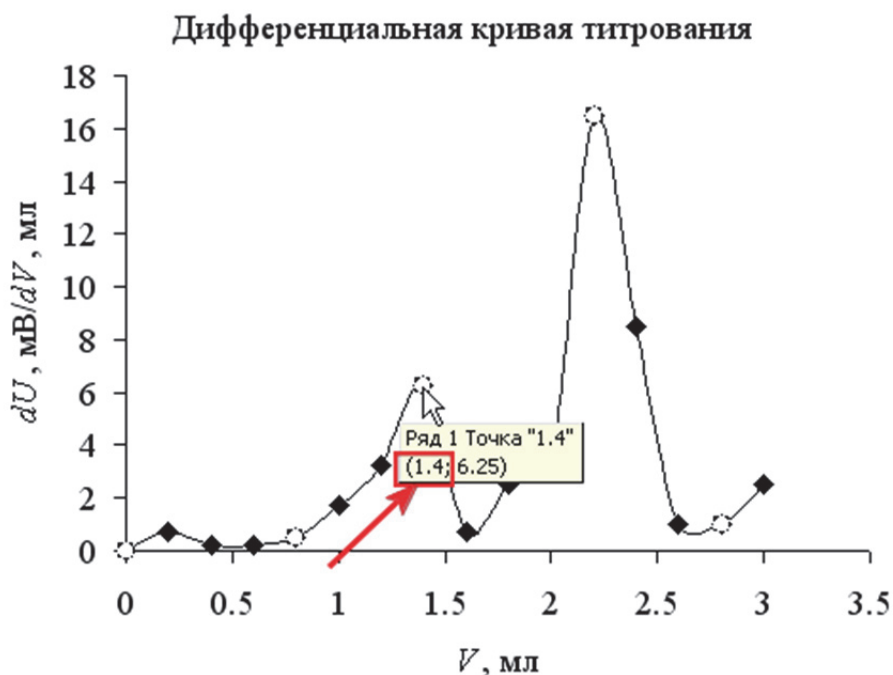


Рис. 18. Определение объема титранта в к. т. т. при наличии нескольких скачков на кривой титрования

После нажатия на кнопку **Отчет** при построении как линейной, так и логарифмической кривой титрования будет сформирован отчет о лабораторной работе, содержащий два экземпляра полученных кривых титрования. Пример отчета приведен на рис. 19.

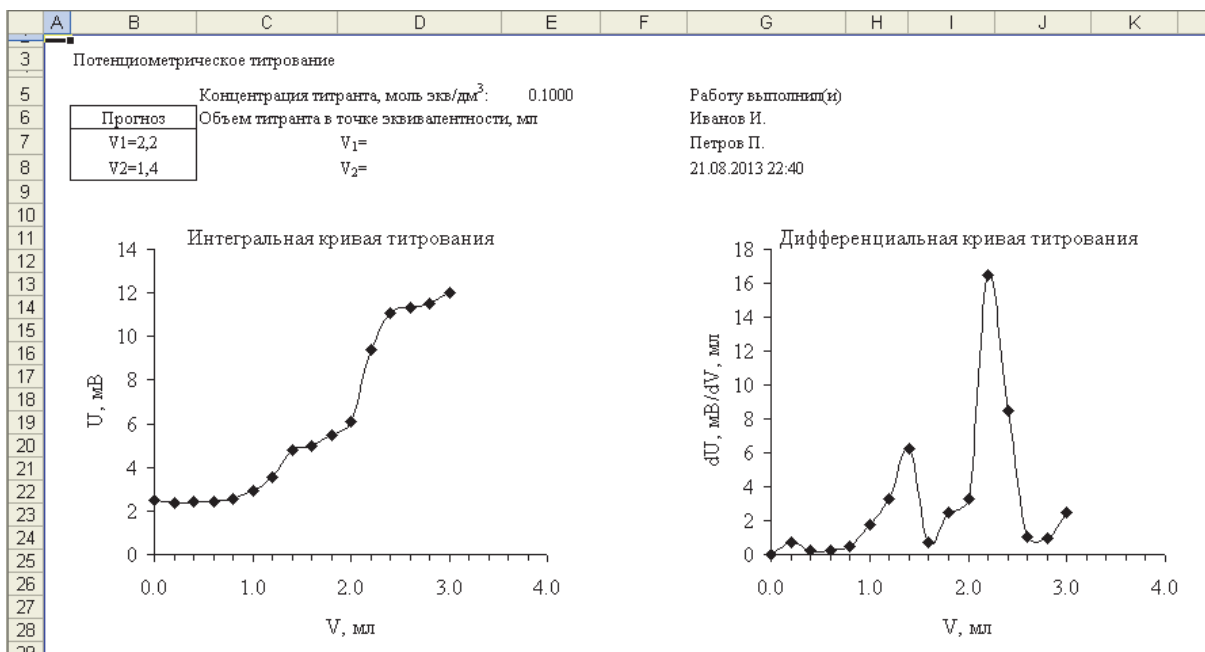


Рис. 19. Вид отчета при построении логарифмической кривой титрования

Вернуться на лист для редактирования введенных данных можно с помощью кнопки .

8. ОТСЕИВАНИЕ ГРУБЫХ ПРОМАХОВ С ПОМОЩЬЮ Q-ТЕСТА

Для решения вопросов об исключении из серии выпадающего результата (промаха) используется ряд приемов. Простейшим способом, применяемым при числе измерений больше 5, является отбрасывание наибольшего и наименьшего результатов.

Более строгий подход основан на обработке полученных экспериментальных данных с помощью различных статистических критериев. Для отсеивания грубых промахов целесообразно использовать **Q-критерий**.

При использовании Q-критерия находят отношение разности между выпадающим, т. е. наибольшим или наименьшим (x_i), и ближайшим к нему результатом измерений (x_{i-1}) к размаху варьирования – разности между максимальным и минимальным значениями в выборке:

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{x_i - x_{i-1}}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}} . \quad (6)$$

Полученное значение $Q_{\text{эксп}}$ сравнивают с табличным значением Q -критерия (табл. П1, Приложение 1) при заданной доверительной вероятности P и числе результатов n . Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{табл}}$, то выпадающий результат **исключают**. В противном случае, если $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{табл}}$, результат исключать нельзя – он принадлежит выборке.

Если выборка очень мала ($n = 3$), необходимо провести дополнительные измерения и включить их в выборку. После исключения выпадающих результатов осуществляют статистическую обработку результатов измерений.

Анализ данных с помощью Q -теста может выполняться в лабораторных работах, в которых было получено 4 и более результата параллельных измерений (табл. 4).

Таблица 4

Лабораторные работы, в которых может использоваться Q -тест

Раздел	Номер работы	Название работы	Литература
Электропроводность растворов электролитов	2, (вариант 1)	Электропроводность растворов слабых электролитов	[1]

Для выполнения Q -теста перейдите на лист Q -тест (рис. 20).

Выявление грубых промахов в экспериментальных данных по Q-критерию

← Главная

Исходные данные		Результаты расчета Q-критерия для разной доверительной вероятности			
	Данные	Q	P=90%	P=95%	P=99%
1	0,0000115	0,564	Промех	Промех	
2	0,0000159				
3	0,0000165	0,218			
4	0,000017				
5	0,000017				
6	0,0000173				
7	0,0000176				
8	0,0000193				

Работу выполнил(и)
Иванов И.
Петров П.

▶ Отчет
▶ Статистика

Число измерений: 8
Qтабл(P=90%, n=8) = 0,47
Qтабл(P=95%, n=8) = 0,54
Qтабл(P=99%, n=8) = 0,63

Размах варьирования: 7,80E-06

Вычислить
Очистить

Рис. 20. Вид окна Q -тест

Примечание. Число в виде **1,76E-05** (E – латинская буква) означает **$1,76 \cdot 10^{-5}$** .

Введите в ячейки B7:B21 экспериментальные данные и нажмите кнопку **Вычислить**. После этого для минимального и максимального значений будут рассчитаны величины Q -критерия и произведено их сравнение с табличными значениями. В случае, если величина Q -критерия превысит табличное значение (результат является промахом), в столбце для соответствующего доверительного уровня вероятности (90, 95 или 99%) появится надпись **Промех**. В этом случае нужно отбросить выпавшее значение и выполнить Q -тест заново.

Для удаления значения, являющегося промахом, удалите его из области исходных данных B7:B21 и нажмите кнопку **Вычислить**.

Очистить область ввода исходных данных для ввода других значений можно с помощью кнопки **Очистить**.

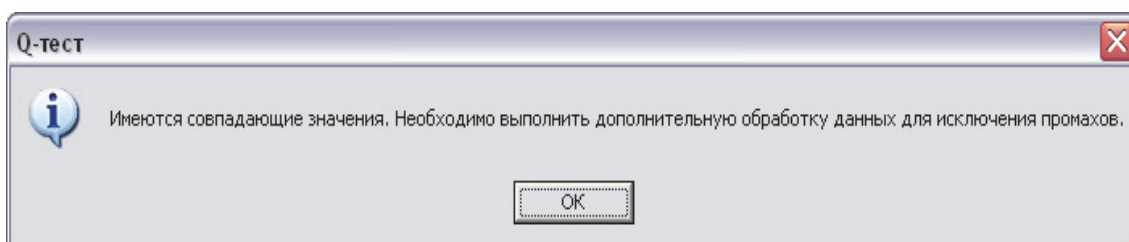
Для формирования отчета по результатам выполнения Q -теста введите фамилии исполнителей в ячейки J9:J10 и нажмите кнопку **Отчет**. Пример отчета приведен на рис. 21.

Результаты расчета Q -критерия для разной доверительной вероятности					
Данные	Q	$P=90\%$	$P=95\%$	$P=99\%$	
1,15E-05	0,5641	Промех	Промех		
1,59E-05					
1,65E-05					
1,70E-05					
1,70E-05					
1,73E-05					
1,76E-05					
1,93E-05	0,2179				
Страница 1					
Число измерений:	8	Работу выполнил(и)			
$Q_{\text{табл}}(P=90\%, n=8) =$	0,47	Иванов И.			
$Q_{\text{табл}}(P=95\%, n=8) =$	0,54	Петров П.			
$Q_{\text{табл}}(P=99\%, n=8) =$	0,63	20.08.2013 22:58			
Размах варьирования:	7,80E-06				

Рис. 21. Вид отчета при выполнении Q -теста

Если обработанные с помощью Q -теста данные необходимо использовать для расчета статистических характеристик, нажмите кнопку **Статистика**. Исходные данные, а также фамилии исполнителей будут перенесены на лист **Статистика** для обработки (см. [разд. 9](#)).

В случае, если в исходных данных будут присутствовать повторяющиеся значения, при нажатии на кнопку **Вычислить** будет отображено следующее сообщение:



Для обработки такого массива данных целесообразно воспользоваться значением Q -критерия, рассчитанного для результатов, не содержащих повторяющихся значений, и сопоставить его с табличным значением Q -критерия для необходимого числа измерений (см. лист **Справочные данные**).

9. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Статистическая обработка результатов измерений может быть использована во всех работах практикума, когда осуществляется получение нескольких параллельных результатов измерений или расчета. Как правило, целесообразно подвергать статистической обработке не менее 5 полученных значений.

Обработку экспериментальных данных целесообразно начинать с выявления и отсеивания грубых промахов. Для исключения данных, являющихся грубыми промахами, используется их обработка с помощью Q -теста (см. [разд. 8](#)). Когда грубые промахи исключены, приступают к вычислению статистических характеристик.

Для обработки данных перейдите на лист **Статистика** (рис. 22). Введите исходные данные в ячейки В7:В21 и нажмите кнопку **Вычислить**. Рассчитанные величины (среднее, среднее отклонение, максимальное и минимальное значения, дисперсия, стандартное отклонение и доверительный интервал) будут отображены справа.

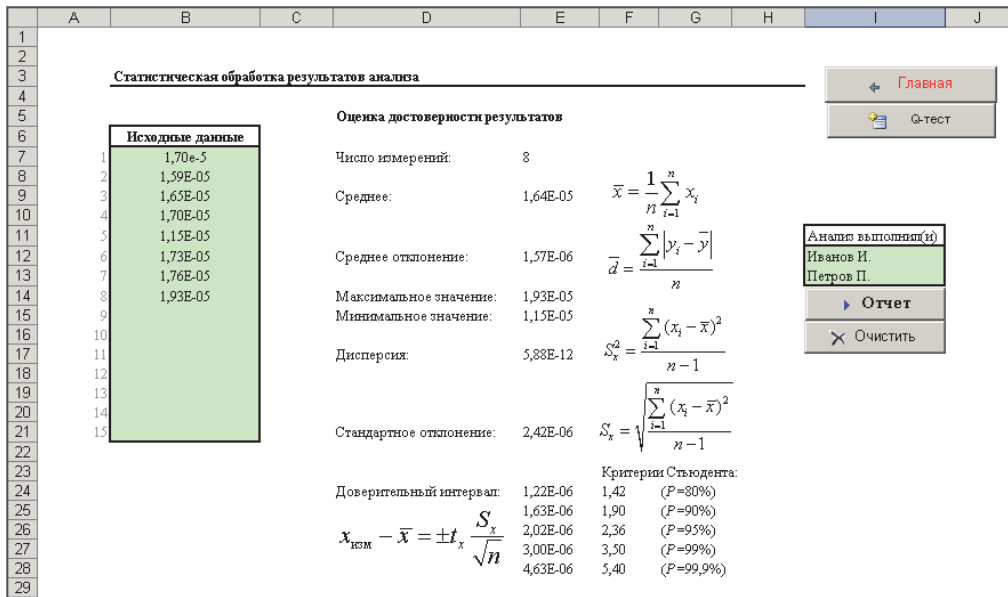


Рис. 22. Вид окна Статистика

Для формирования отчета введите фамилии исполнителей в ячейки I12:I13 и нажмите кнопку **Отчет**. Будет сформирован отчет, содержащий исходные и рассчитанные величины (рис. 23). Значения *t*-критерия Стьюдента приведены в табл. П2, Приложение 1.

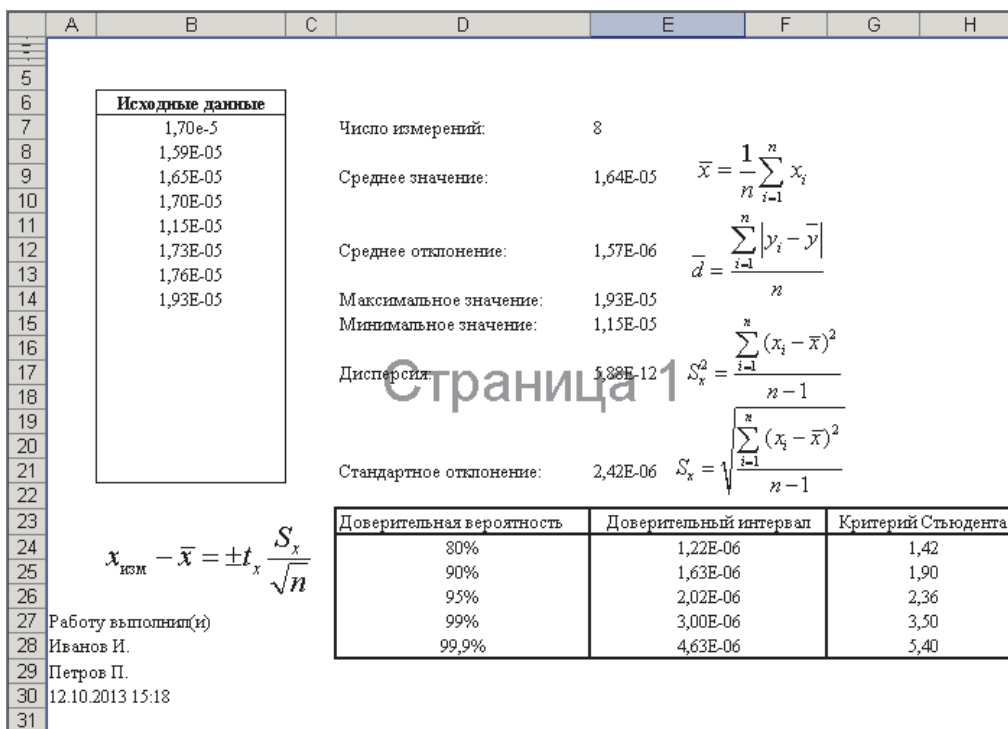


Рис. 23. Вид отчета при вычислении статистических величин

Для вычислений статистических величин используются встроенные статистические функции, позволяющие автоматизировать рутинные расчеты. Пример использования функций приведен на рис. 24.

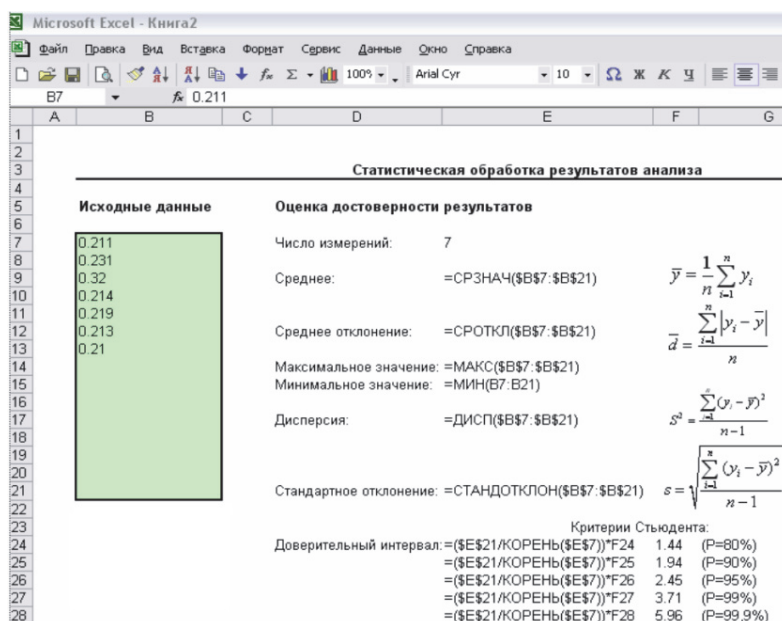


Рис. 24. Использование встроенных функций для статистической обработки результатов

10. ТЕРМОХИМИЯ

Графическая обработка данных термохимического эксперимента используется в лабораторных работах, перечисленных в табл. 5.

Таблица 5

Лабораторные работы по термохимии

Раздел	Номер работы	Название работы	Литература
Термохимия	1	Определение теплового эффекта процесса растворения соли	[5]
	2	Определение теплоты реакции нейтрализации сильной кислоты щелочью	[5]

Экспериментальное определение теплот растворения и нейтрализации включает в себя предварительное определение константы калориметра электрическим методом и последующее определение теплового эффекта исследуемого процесса.

Для построения калориметрических кривых перейдите на лист **Термохимия** (рис. 25) и введите полученные экспериментальные значения в области В8:С53 (для определения константы калориметра) и G8:H53 (для определения теплового эффекта). Если на графике присутствуют явно выпадающие точки, рассмотрите необходимость их исключения.

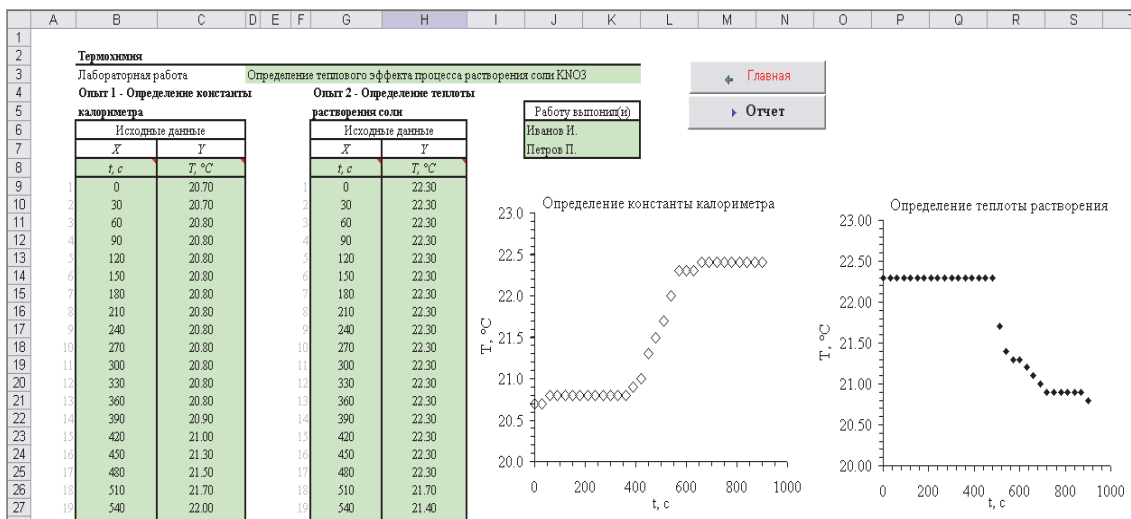


Рис. 25. Вид окна **Термохимия**

При необходимости отформатируйте полученные графики, введите в отмеченные ячейки название лабораторной работы, фамилии исполнителей и нажмите кнопку **Отчет**.

В результате будет сформирован отчет о лабораторной работе для вывода на печать (рис. 26).

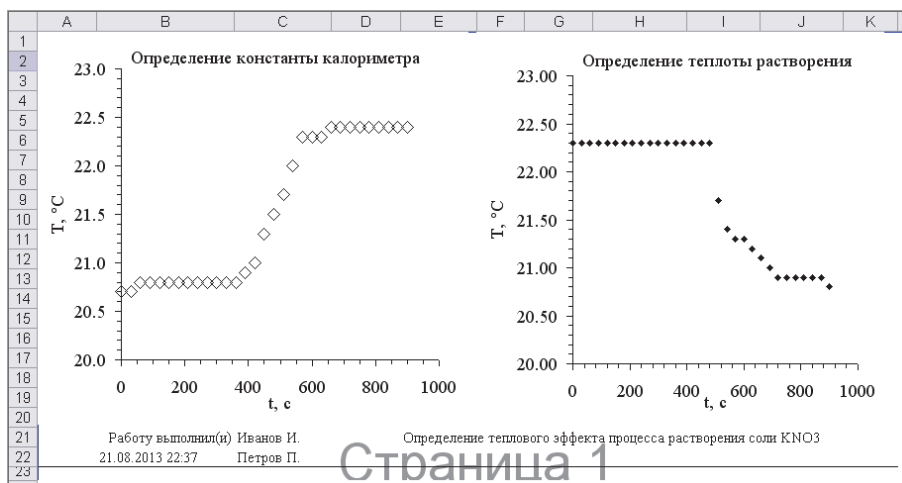


Рис. 26. Вид окна **Графики**

Автоматическое построение сглаживающей линии по экспериментальным данным не всегда возможно, поэтому точки на полученных графиках следует соединить, основываясь на предварительном изучении теоретического материала к лабораторной работе.

11. КИНЕТИКА

Определение константы скорости реакции, протекающей в растворе, колориметрическим методом удобно производить, линеаризуя соответствующее кинетическое уравнение:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t, \quad (7)$$

где C – текущая концентрация реагента, C_0 – начальная концентрация реагента, k – константа скорости реакции; t – время.

Для реакции первого порядка, в которой участвует окрашенное вещество, можно записать:

$$\ln D = \ln D_0 - k \cdot t, \quad (8)$$

где D – оптическая плотность раствора. Отсюда следует, что угловой коэффициент линии, построенной в координатах $\ln D = f(t)$, представляет собой константу скорости реакции.

Определение константы скорости реакции колориметрическим методом используется в лабораторных работах, указанных в табл. 6.

Таблица 6

Лабораторные работы, в которых осуществляется определение константы скорости реакции колориметрическим методом

Раздел	Номер работы	Название работы	Литература
Химическая кинетика	1	Изучение кинетики взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами	[3]
	3	Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде	[3]

Для расчета константы скорости реакции перейдите на лист **Кинетика** (рис. 27). Введите в ячейку В6 обозначение и размерность времени по оси абсцисс, а в ячейки В7:С35 – экспериментальные данные по изменению оптической плотности D во времени. В результате

автоматически будут вычислены значения $\ln D$ и построен график зависимости $\ln D = f(t)$. Оцените линейность полученного графика с помощью величины R^2 и визуально.

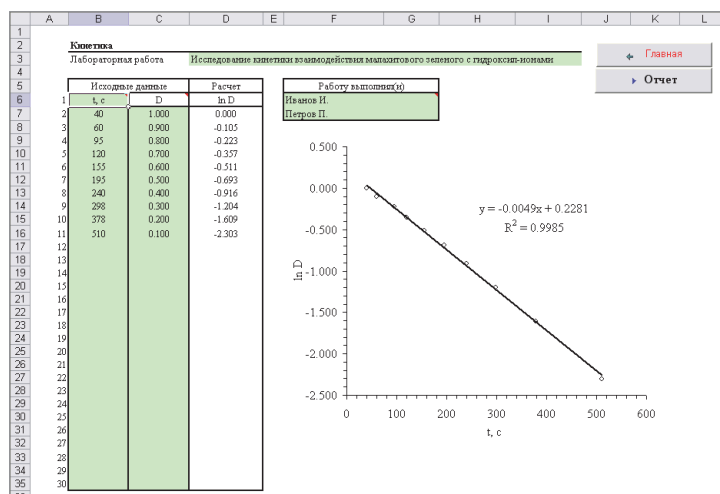


Рис. 27. Окно ввода данных при определении константы скорости реакции колориметрическим методом

Для вывода отчета (рис. 28) введите свою фамилию, название лабораторной работы и нажмите кнопку **Отчет**.

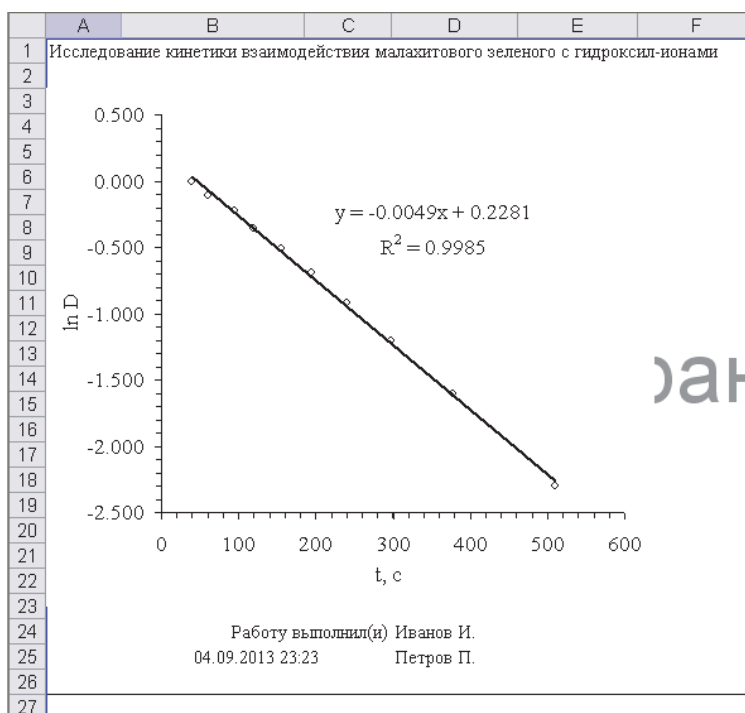
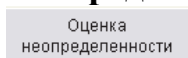


Рис. 28. Вид отчета при определении константы скорости реакции колориметрическим методом

12. ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Для проведения оценки неопределенности измерений служит лист **Неопределенность**, который может быть вызван с помощью кнопки



главного листа практикума.

После перехода на лист **Неопределенность** (рис. 29) нужно проанализировать источники погрешностей, которые могут иметь место при выполнении конкретной лабораторной работы, и указать их в таблице.

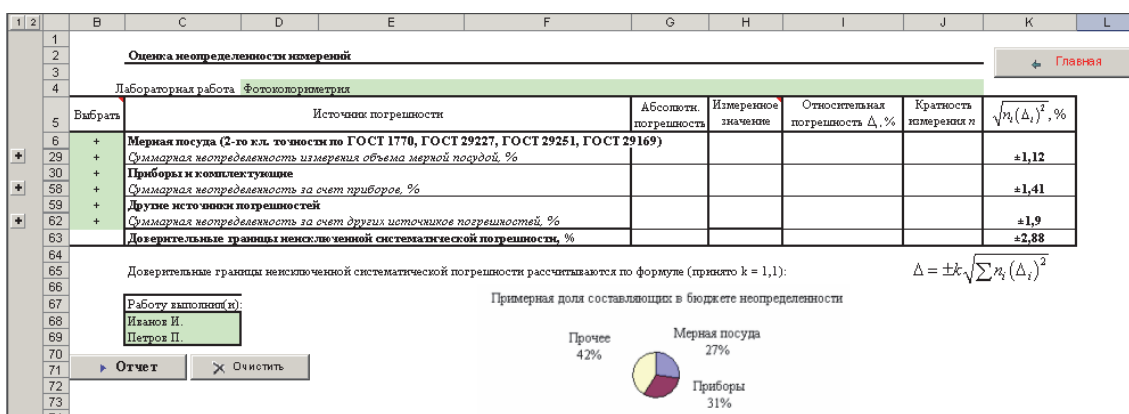


Рис. 29. Вид листа **Неопределенность**

Данная таблица может отображаться в полном или компактном виде, переключение между этими видами может осуществляться с помощью кнопок в левой верхней части рабочего листа (рис. 30, а) или с помощью кнопок раскрытия/закрытия списка (рис. 30, б).

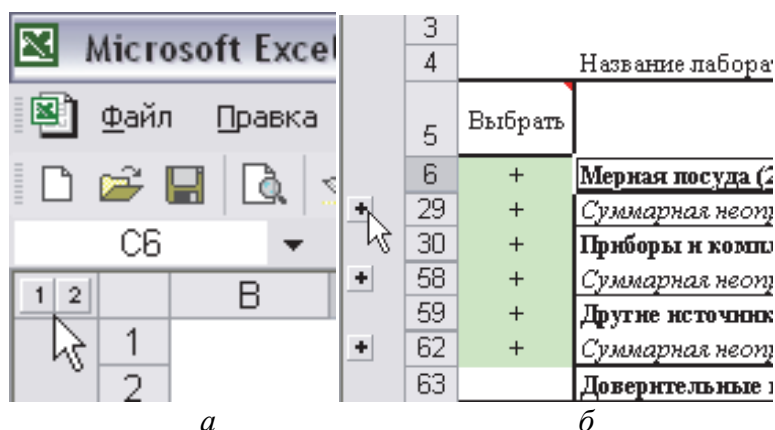


Рис. 30. Работа со списками

Для расчета неопределенности измерений необходимо отметить знаком «+» (без кавычек) в столбце **Выбрать** те позиции, которые присутствуют в данном конкретном эксперименте.

В ряде случаев (измерение объема бюреткой, взвешивание, использование фотоэлектроколориметров и др.) для расчета неопределенности необходимо указать измеренное значение, например, массу навески, величину оптической плотности и т.п.

Подсказки о том, какое значение должно быть введено в столбец **Измеренное значение**, можно посмотреть в примечаниях к ячейке (рис. 31).

1	2	В	С	D	E	F	G	H	I	J	K
1											
2		Оценка неопределенности измерений									
3		← Гла									
4		Лабораторная работа Фотоколориметрия									
5		Выбрать	Источник погрешности				Абсолютная погрешность	Измеренное значение	Относительная погрешность Δ , %	Кратность измерения n	$\sqrt{v_0(\Delta_i)^2}$, %
6		+	Мерная посуда (2-го кл. точности по ГОСТ 1770, ГОСТ 29227, ГОСТ 29251, ГОСТ 29169)								
7			Пипетка Мора 1 мл	±0,015 мл	-	1,50	1				
8			Пипетка Мора 2 мл	±0,02 мл	-	1,00	1				
9			Пипетка Мора 5 мл	±0,03 мл	-	0,60	1				
10		+	Пипетка Мора 10 мл	±0,04 мл	-	0,40	1			0,40	
11			Пипетка Мора 20 мл	±0,06 мл	-	0,30	1				
12			Пипетка Мора 25 мл	±0,06 мл	-	0,24	1				
13			Пипетка Мора 50 мл	±0,1 мл	-	0,20	1				
14			Пипетка Мора 100 мл	±0,15 мл	-	0,15	1				
15			Пипетка градуированная 1 мл	±0,01 мл	-	1,00	1				
16			Пипетка градуированная 2 мл	±0,02 мл	-	1,00	1				
17		+	Пипетка градуированная 5 мл	±0,05 мл	-	1,00	1			1,00	
18			Пипетка градуированная 10 мл	±0,10 мл	-	1,00	1				
19			Бюретка 25 мл	±0,10 мл	10		1				
20			Бюретка 50 мл	±0,10 мл	10		1				
21			Мерная колба 25 мл	±0,08 мл	-	1	1				
22		+	Мерная колба 50 мл	±0,12 мл	-	1	1			0,24	
23		+	Мерная колба 100 мл	±0,20 мл	-	0,20	1			0,20	

Рис. 31. Просмотр примечаний к ячейке

Помимо непосредственных позиций источников ошибок, для формирования отчета могут быть выбраны заголовки групп источников погрешностей (*Мерная посуда, Приборы и комплектующие, Другие источники погрешностей*), а также промежуточные итоги (*Суммарная неопределенность измерения объема мерной посудой, %; Суммарная неопределенность за счет приборов, %; Суммарная неопределенность за счет других источников погрешностей, %*).

Выбирать строку *Доверительные границы неисключенной систематической погрешности, %* не следует, она будет включена в отчет автоматически.

После окончания ввода всех значений следует указать фамилии исполнителей и нажать кнопку **Отчет**.

Будет сформирован отчет (рис. 32), включающий все указанные данные и диаграмму, отображающую примерную долю составляющих в бюджете неопределенности.

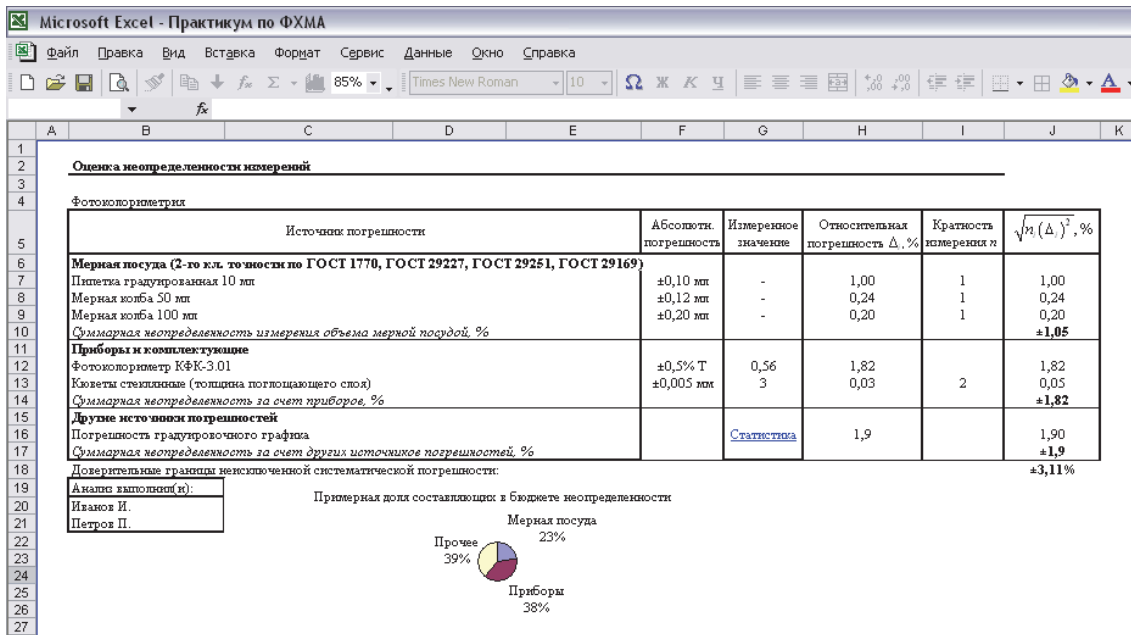


Рис. 32. Вид отчета при расчете неопределенности измерений

Очистить столбец **Выбрать** можно используя кнопку 

13. ПОСТРОЕНИЕ ГРАФИКОВ

Построение произвольных графических зависимостей при количестве значений не более 14 может быть выполнено с помощью листа **Графики** (рис. 33).

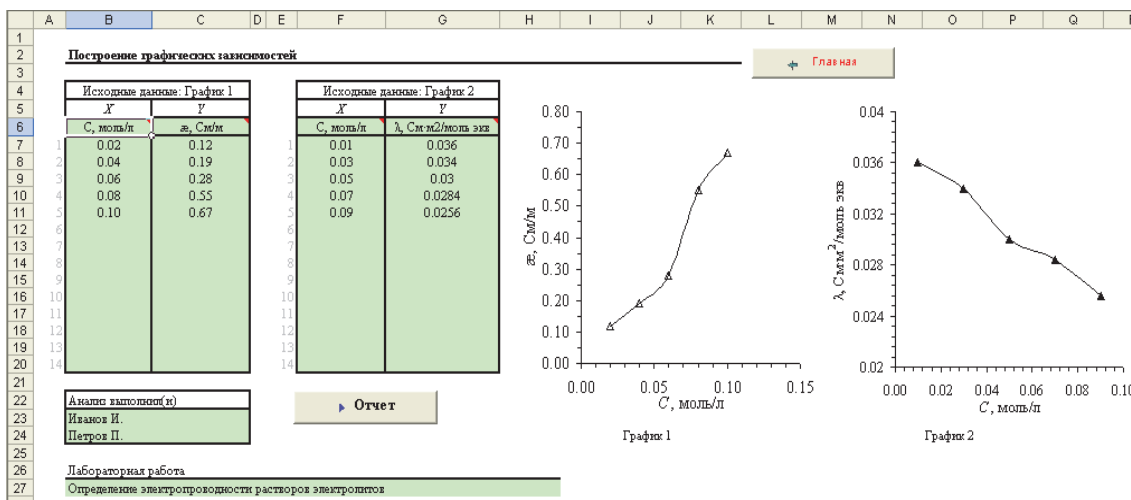


Рис. 33. Вид листа **Графики**

Название осей абсцисс и ординат для первого графика следует указывать в ячейках В6:С6, для второго графика – в ячейках F6:G6. Данные для построения графиков вводятся в ячейки В7:С20 и F7:G20 как для первого, так и для второго графиков соответственно.

После ввода данных следует убедиться в отсутствии выпадающих точек и при необходимости рассмотреть возможность исключения. Далее необходимо указать фамилии исполнителей, а также название лабораторной работы, после чего следует нажать кнопку **Отчет** для формирования отчета.

14. ПОСТРОЕНИЕ ВЫХОДНОЙ КРИВОЙ

Для построения выходной кривой (например, изотермы адсорбции Лэнгмюра), может быть использован лист **Выходная кривая** (рис. 34).

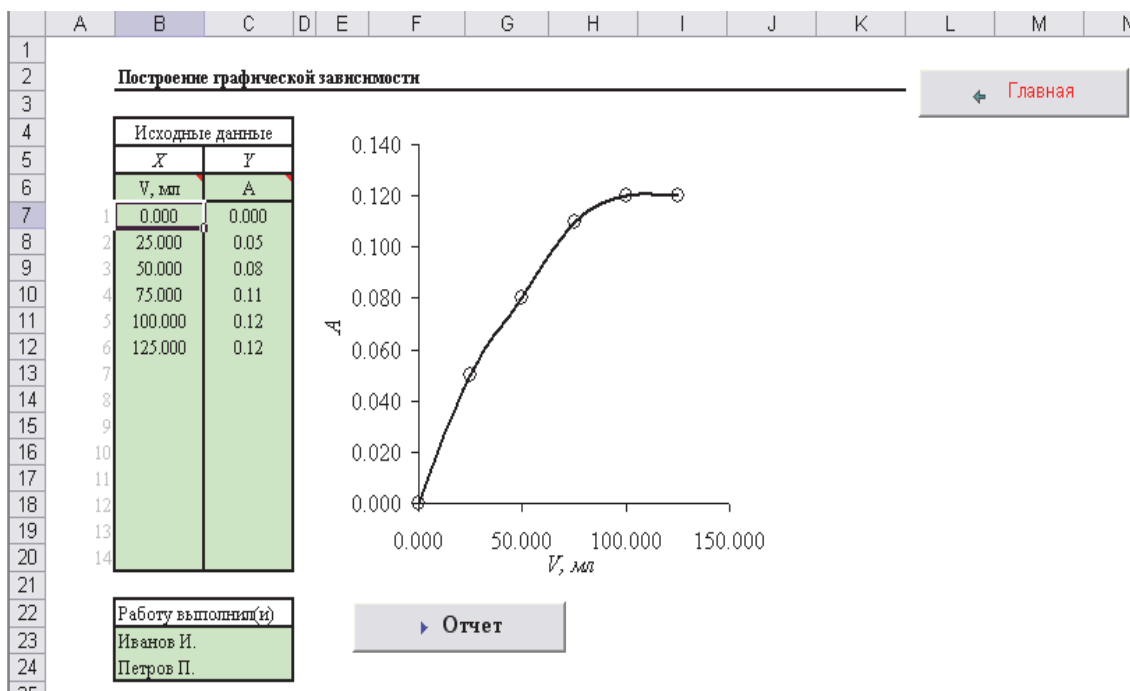
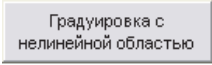


Рис. 34. Вид листа **Выходная кривая**

Исходные данные следует вводить в область В6:С20; после нажатия кнопки **Отчет** будет сформирован отчет для вывода на принтер.

15. ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОЙ КРИВОЙ ПРИ НАЛИЧИИ ОБЛАСТИ НЕЛИНЕЙНОСТИ

Для построения градуировочного графика, имеющего нелинейную область, можно использовать лист **Нелинейность**, переход к которому осуществляется с помощью кнопки  с главной страницы практикума.

Вид рабочего листа представлен на рис. 35. Для построения графика введите в ячейки B6:C6 название и размерность величин, заданных на осях абсцисс и ординат, а в ячейки B7:C20 – экспериментальные данные. Для расчета результата анализа в ячейку F7 введите значение аналитического сигнала пробы, а в ячейку F9 – число знаков после запятой, с которым должен быть вычислен результат. Вид градуировочной зависимости автоматически отображается справа на графике. Коэффициенты a и b регрессионного уравнения, а также квадрат смешанной корреляции R^2 вводятся в соответствующие ячейки автоматически из графика.

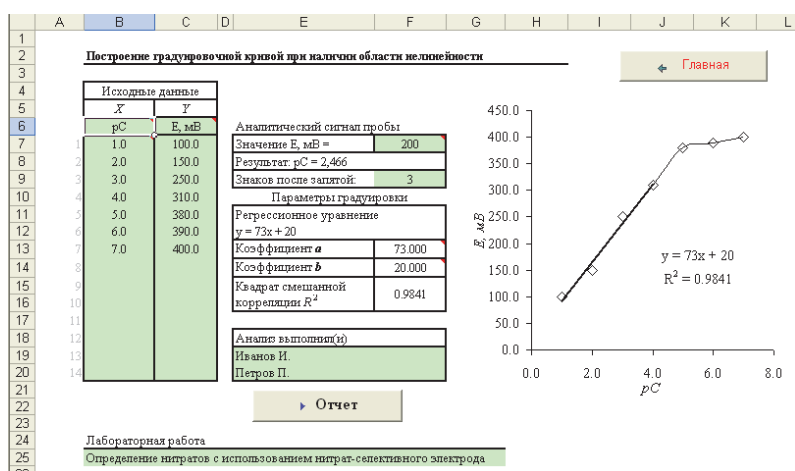


Рис. 35. Вид листа **Нелинейность**

Оцените линейность полученного графика и выберите область, где нарушается линейность. Для корректировки линейной области необходимо щелкнуть мышью на графике (по любой точке из подходящего интервала) после чего в области исходных данных появится подсветка, отображающая диапазон используемых для построения этой линии значений. С помощью мыши необходимо переместить рамку выделения вверх или вниз, в зависимости от вида графика (рис. 36).

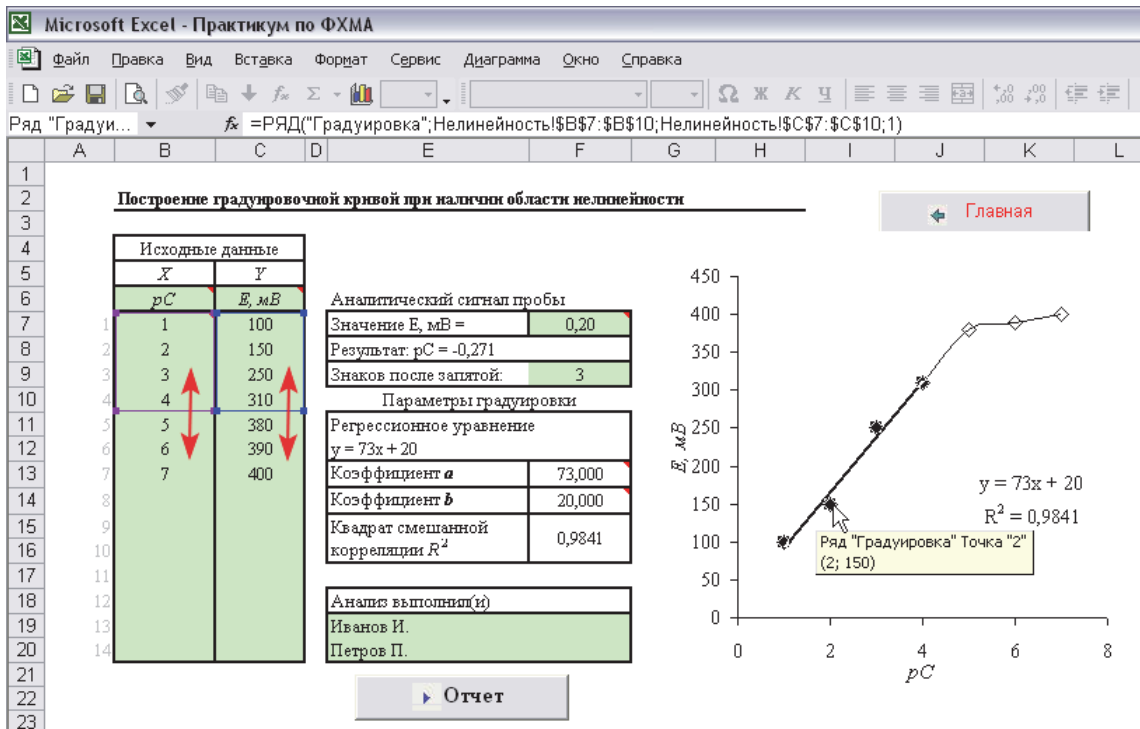


Рис. 36. Изменение области исходных данных (линейная область)

После этого аналогичным образом необходимо скорректировать область исходных данных для второй части графика (в данном примере – нелинейной области) – рис. 37.

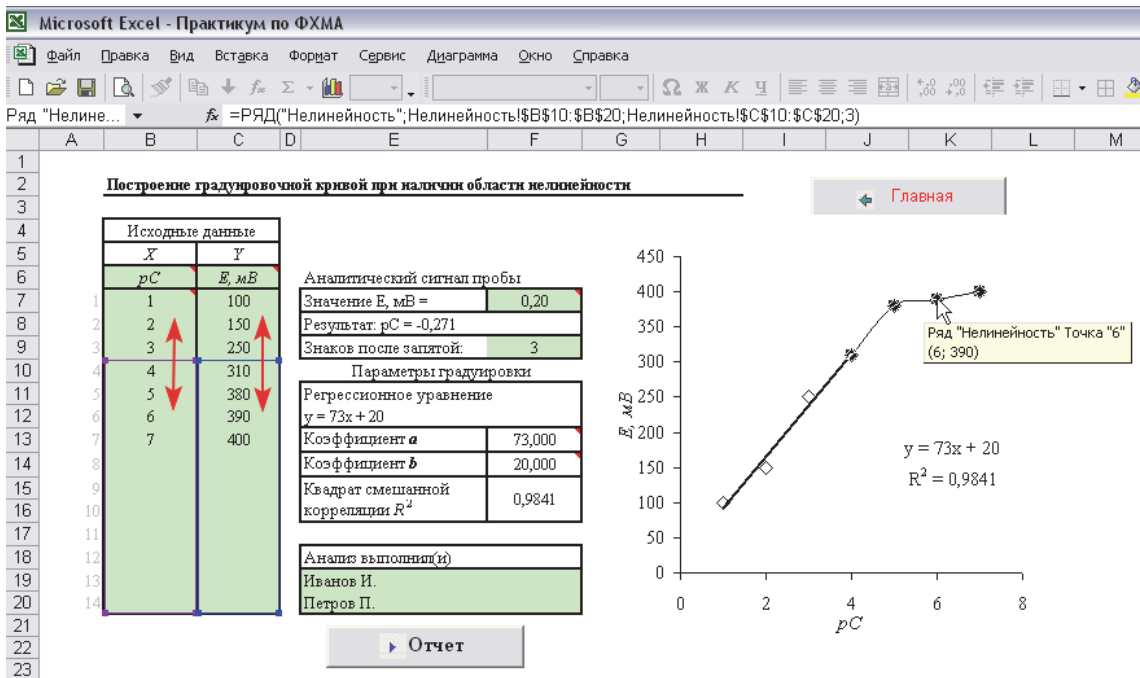


Рис. 37. Изменение области исходных данных (нелинейная область)

В случае, если какая-то точка будет выпадать из графика, рассмотрите необходимость повторного проведения эксперимента или исключения данной точки из анализируемых данных.

Для исключения выпадающей точки необходимо удалить ее значение из области C7:C20, при этом параметры градуировки будут пересчитаны автоматически.

Убедитесь, что коэффициенты регрессионного уравнения соответствуют приведенным на графике, введите свою фамилию и нажмите кнопку **Отчет**. Будет сформирован отчет, содержащий два экземпляра полученных графиков и результаты расчета (рис. 38).

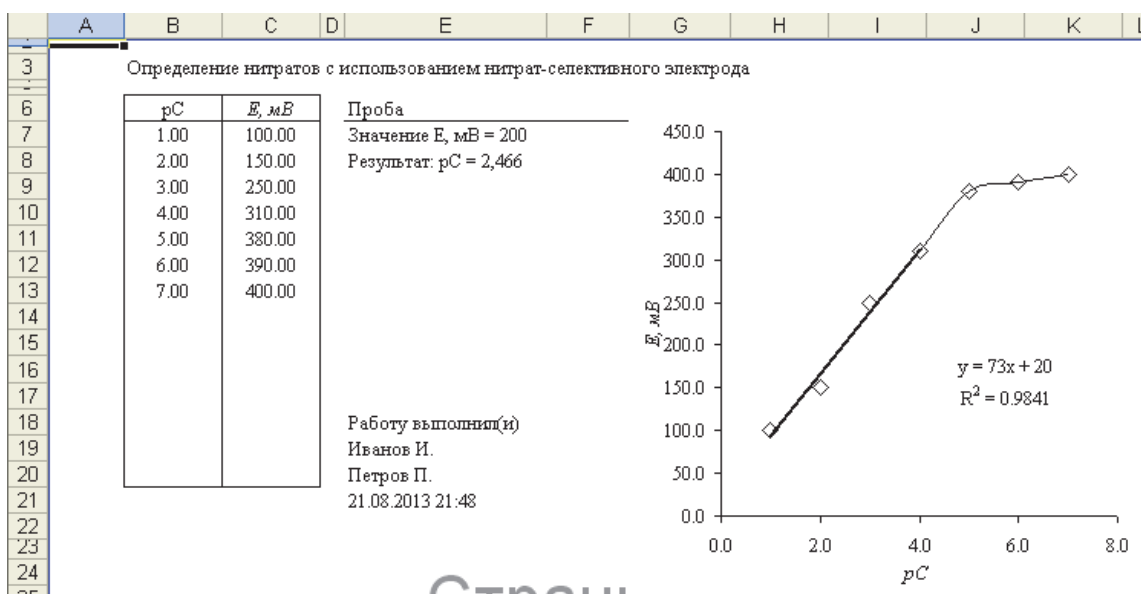


Рис. 38. Вид окна **Отчет**

Если необходимо, на страницу ввода данных можно вернуться с помощью кнопки **Ввод данных**.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Справочные величины

Таблица П1.1

Значения Q -критерия

Доверительная вероятность, $P, \%$	Число измерений, n							
	3	4	5	6	7	8	9	10
90	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
95	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,54	0,51	0,48
99	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

Таблица П1.2

Значения коэффициента Стьюдента для расчета доверительных границ

Число измерений, n	Число степеней свободы, $k = n - 1$	Коэффициенты Стьюдента при значениях доверительной вероятности, $P, \%$				
		80	90	95	99	99,9
2	1	3,08	6,31	12,70	63,70	637,00
3	2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,60
4	3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,90
5	4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
6	5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
7	6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
8	7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,40
9	8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
10	9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
11	10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
12	11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,44
13	12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
14	13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
15	14	1,34	1,76	2,14	2,98	4,14

Приложение 2. Пример выполнения индивидуального задания по разделу «Химическая кинетика» с использованием электронных таблиц

Вспользуемся исходными данными примера 4.1.1 из учебно-методического пособия [3, С. 38].

При изучении кинетики реакции $A + B \rightarrow D + E$ были получены следующие экспериментальные результаты:

t , мин	0	10	20	30	40	60	90
C_A , моль·л ⁻¹	0,250	0,196	0,154	0,121	0,0951	0,0585	0,0283

Начальные концентрации веществ А и В одинаковы и составляют 0,250 моль·л⁻¹. Определить порядок реакции, константу скорости и период полупревращения.

Решение

1. Метод подбора (подстановки). Введем исходные данные в книгу Microsoft Excel, например, в ячейки В4:С10, и подготовим шапку таблицы для расчета констант скорости (рис. П2.1).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1									
2		Исходные данные		Результаты расчета					
3		t , мин	C_A , моль·л ⁻¹	k_0	k_1	k_2	$\ln C_A$	$1/C_A$	
4		0	0.25						
5		10	0.196						
6		20	0.154						
7		30	0.121						
8		40	0.0951						
9		60	0.0585						
10		90	0.0283						
11									

Рис. П2.1. Ввод данных для расчета

Константа скорости реакции нулевого порядка может быть найдена из соотношения:

$$k_0 = \frac{1}{t}(C_{0,A} - C_A).$$

Введем в ячейку D5 формулу для расчета k_0 :

D5 → =1/B5*(C4-C5)

При $t = 0$ расчет не имеет смысла, поэтому в ячейке D4 поставим прочерк.

Электронные таблицы устроены таким образом, что, если скопировать любым способом ячейку D5 и вставить результат копирования в соседнюю в столбце ячейку (D6), то адреса ячеек в формуле изменятся на величину смещения, кроме тех символов, перед которыми стоит знак \$, запрещающий их изменение при копировании.

В нашем случае текущая концентрация C_A должна изменяться, а начальная концентрация C_0 должна оставаться постоянной, поэтому ссылка на ячейку C4 должна быть защищена от изменений при копировании.

Для создания «жестких ссылок» (знак \$) следует использовать клавишу F4. Нажимая ее несколько раз, можно получить требуемую комбинацию знака \$, буквы обозначения столбца и номера строки.

После ввода формулы в ячейку D5 необходимо скопировать ее в ячейки D6:D10, либо растянуть на этот диапазон мышкой за правый нижний угол, когда курсор примет форму крестика (рис. П2.2).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1									
2		Исходные данные		Результаты расчета					
3		$t, \text{ мин}$	$C_A, \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$	k_0	k_1	k_2	$\ln C_A$	$1/C_A$	
4		0	0.25	-					
5		10	0.196	0.00540					
6		20	0.154						
7		30	0.121						
8		40	0.0951						
9		60	0.0585						
10		90	0.0283						
11									

Рис. П2.2. Заполнение ячеек

В результате получим значения констант скорости реакции для всех концентраций (рис. П2.3).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1									
2		Исходные данные		Результаты расчета					
3		$t, \text{ мин}$	$C_A, \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$	k_0	k_1	k_2	$\ln C_A$	$1/C_A$	
4		0	0.25	-					
5		10	0.196	0.00540					
6		20	0.154	0.00480					
7		30	0.121	0.00430					
8		40	0.0951	0.00387					
9		60	0.0585	0.00319					
10		90	0.0283	0.00246					
11									

Рис. П2.3. Результат расчета констант скорости реакции для нулевого порядка

Как следует из рис. П2.3, рассчитанные значения константы скорости варьируются в значительных пределах, следовательно, порядок реакции не нулевой.

Вычислим значения константы скорости, исходя из предположения, что порядок реакций первый. На основании кинетического уравнения реакции первого порядка можно записать:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A}$$

Тогда формула в ячейке E5 запишется следующим образом:

$$E5 \rightarrow =1/B5*LN(\$C\$4/C5)$$

Здесь LN() – встроенная функция для вычисления натурального логарифма. Аналогичным образом заполняется диапазон E5:E10.

Для расчета константы скорости реакции второго порядка воспользуемся соответствующим кинетическим уравнением:

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}} \right)$$

Тогда формула в ячейке F5 примет вид:

$$F5 \rightarrow =1/B5*(1/C5-1/\$C\$4)$$

Результат расчета представлен на рис. П2.4. Проанализируем полученные результаты.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1									
2		Исходные данные		Результаты расчета					
3		<i>t</i> , мин	<i>C_A</i> , моль·л ⁻¹	<i>k₀</i>	<i>k₁</i>	<i>k₂</i>	ln <i>C_A</i>	1/ <i>C_A</i>	
4		0	0.25	-	-	-			
5		10	0.196	0.00540	0.0243	0.110			
6		20	0.154	0.00480	0.0242	0.125			
7		30	0.121	0.00430	0.0242	0.142			
8		40	0.0951	0.00387	0.0242	0.163			
9		60	0.0585	0.00319	0.0242	0.218			
10		90	0.0283	0.00246	0.0242	0.348			
11									

Рис. П2.4. Результаты расчета константы скорости для 0-го, 1-го и 2-го порядков

Как следует из рис. П2.4, значения, полученные для второго порядка, имеют значительный разброс, в то время как результаты расчета для первого порядка близки.

Кроме этого, порядок реакции действительно 1-й, т.к. при уменьшении C_A константы k_0 и k_2 изменяются в различных направлениях: k_0 уменьшается, а k_2 возрастает.

Рассчитаем среднее значение константы скорости в ячейке E11 с помощью встроенной функции СРЗНАЧ():

$$E11 \rightarrow =\text{СРЗНАЧ}(E5:E10)$$

Вычислим в ячейке E12 величину периода полупревращения по формуле:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}.$$

Используем в качестве k_1 рассчитанное среднее значение из ячейки E11, тогда формула для расчета $t_{1/2}$ будет иметь вид:

$$E12 \rightarrow =\text{LN}(2)/E11$$

Окончательно лист с расчетами по методу подбора кинетического уравнения примет вид, представленный на рис. П2.5. Формулы, использованные для вычислений, приведены на рис. П2.6.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1									
2		Исходные данные			Результаты расчета				
3		$t, \text{мин}$	$C_A, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$	k_0	k_1	k_2	$\ln C_A$	$1/C_A$	
4		0	0.25	-	-	-			
5		10	0.196	0.00540	0.0243	0.110			
6		20	0.154	0.00480	0.0242	0.125			
7		30	0.121	0.00430	0.0242	0.142			
8		40	0.0951	0.00387	0.0242	0.163			
9		60	0.0585	0.00319	0.0242	0.218			
10		90	0.0283	0.00246	0.0242	0.348			
11				Среднее	0.0242				
12				$t_{1/2}$	28.62				
13									

Рис. П2.5. Результаты определения порядка реакции методом подбора кинетического уравнения

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2		Исходные данные		Результаты расчета				
3		$t, \text{мин}$	$C_A, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$	k_0	k_1	k_2	$\ln C_A$	$1/C_A$
4		0	0.25	-	-	-		
5		10	0.196	=1/B5*(C4-C5)	=1/B5*LN(C4/C5)	=1/B5*(1/C5-1/C4)		
6		20	0.154	=1/B6*(C4-C6)	=1/B6*LN(C4/C6)	=1/B6*(1/C6-1/C4)		
7		30	0.121	=1/B7*(C4-C7)	=1/B7*LN(C4/C7)	=1/B7*(1/C7-1/C4)		
8		40	0.0951	=1/B8*(C4-C8)	=1/B8*LN(C4/C8)	=1/B8*(1/C8-1/C4)		
9		60	0.0585	=1/B9*(C4-C9)	=1/B9*LN(C4/C9)	=1/B9*(1/C9-1/C4)		
10		90	0.0283	=1/B10*(C4-C10)	=1/B10*LN(C4/C10)	=1/B10*(1/C10-1/C4)		
11				Среднее	=СРЗНАЧ(E5:E10)			
12				$t_{1/2}$	=LN(2)/E11			
13								

Рис. П2.6. Расчетные формулы

2. Графический метод. Для определения порядка реакции этим методом следует построить зависимости различных функций концентрации от времени: $C = f(t)$ – для 0-го, $\ln C = f(t)$ – для первого и $1/C = f(t)$ – для 2-го порядка соответственно.

Рассчитаем величины $\ln C_A$ и $1/C_A$ и сведем их в таблицу (рис. П2.7).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1									
2		Исходные данные		Результаты расчета					
3		$t, \text{мин}$	$C_A, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$	k_0	k_1	k_2	$\ln C_A$	$1/C_A$	
4		0	0.25	-	-	-	-1.39	4.00	
5		10	0.196	0.00540	0.0243	0.110	-1.63	5.10	
6		20	0.154	0.00480	0.0242	0.125	-1.87	6.49	
7		30	0.121	0.00430	0.0242	0.142	-2.11	8.26	
8		40	0.0951	0.00387	0.0242	0.163	-2.35	10.5	
9		60	0.0585	0.00319	0.0242	0.218	-2.84	17.1	
10		90	0.0283	0.00246	0.0242	0.348	-3.56	35.3	
11				Среднее	0.0242				
12				$t_{1/2}$	28.62				

Рис. П2.7. Расчеты для графического метода определения порядка реакции

Построим графики $C = f(t)$, $\ln C = f(t)$ и $1/C = f(t)$, результат показан на рис. П2.8.

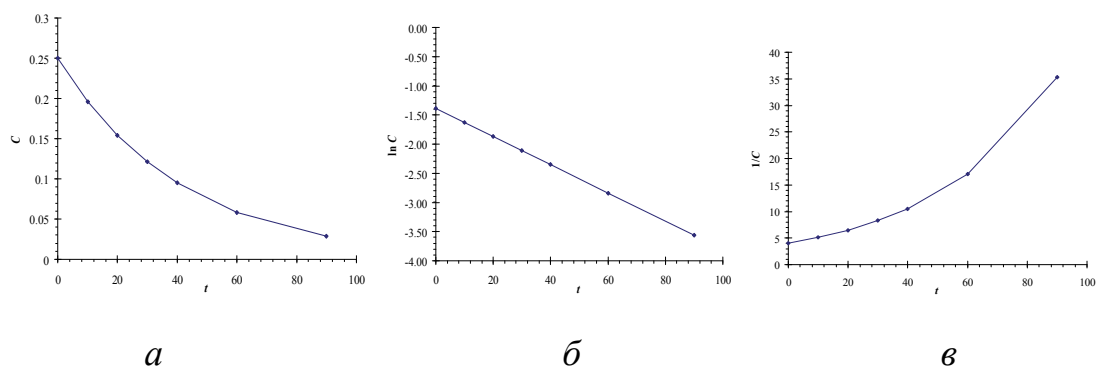


Рис. П2.8. Проверка линейности зависимостей для 0-го (а), 1-го (б) и 2-го (в) порядков

Как следует из рис. П2.8, график линейзуется в системе координат $\ln C = f(t)$, что свидетельствует о 1-м порядке рассматриваемой реакции.

Для определения порядка реакции этим методом можно построить линию тренда для зависимости $\ln C = f(t)$ и отобразить на графике уравнение прямой линии (см. раздел 1). Пример графика с уравнением, полученным методом наименьших квадратов, приведен на рис. П2.9.

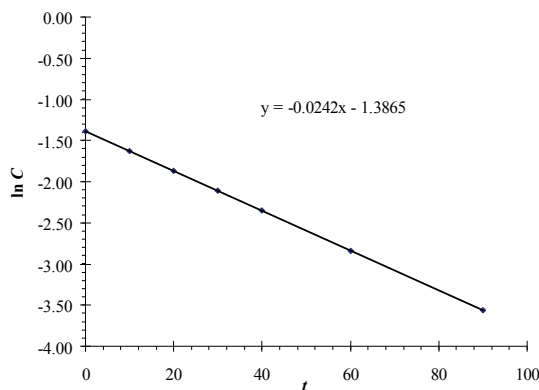


Рис. П2.9. График $\ln C = f(t)$ с нанесенной линией тренда

Другим способом расчета углового коэффициента линии является использование функции НАКЛОН(). Поместим в ячейку E13 следующую формулу:

E13 → =НАКЛОН(G4:G10;B4:B10)

В результате расчета получим значение $k_1 = -0.0242$ – такое же, как и на графике. Для вычислений можно пользоваться любым из приведенных способов.

Окончательный вид листа с вычислениями приведен на рис. П2.10, а использованные для расчетов формулы – на рис. П2.11.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2		Исходные данные		Результаты расчета				
3		$t, \text{ мин}$	$C_A, \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$	k_0	k_1	k_2	$\ln C_A$	$1/C_A$
4		0	0.25	-	-	-	-1.39	4.00
5		10	0.196	0.00540	0.0243	0.110	-1.63	5.10
6		20	0.154	0.00480	0.0242	0.125	-1.87	6.49
7		30	0.121	0.00430	0.0242	0.142	-2.11	8.26
8		40	0.0951	0.00387	0.0242	0.163	-2.35	10.5
9		60	0.0585	0.00319	0.0242	0.218	-2.84	17.1
10		90	0.0283	0.00246	0.0242	0.348	-3.56	35.3
11				Среднее	0.0242			
12				$t_{1/2}$	28.62			
13				k_1	-0.0242			

Рис. П2.10. Результаты расчетов

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2		Исходные данные		Результаты расчета				
3	t , мин	C_A , моль·л ⁻¹	k_0	k_1	k_2	$\ln C_A$	$1/C_A$	
4	0	0.25	-	-	-	=LN(C4)	=1/C4	
5	10	0.196	=1/B5*(C4-C5)	=1/B5*LN(C4/C5)	=1/B5*(1/C5-1/C4)	=LN(C5)	=1/C5	
6	20	0.154	=1/B6*(C4-C6)	=1/B6*LN(C4/C6)	=1/B6*(1/C6-1/C4)	=LN(C6)	=1/C6	
7	30	0.121	=1/B7*(C4-C7)	=1/B7*LN(C4/C7)	=1/B7*(1/C7-1/C4)	=LN(C7)	=1/C7	
8	40	0.0951	=1/B8*(C4-C8)	=1/B8*LN(C4/C8)	=1/B8*(1/C8-1/C4)	=LN(C8)	=1/C8	
9	60	0.0585	=1/B9*(C4-C9)	=1/B9*LN(C4/C9)	=1/B9*(1/C9-1/C4)	=LN(C9)	=1/C9	
10	90	0.0283	=1/B10*(C4-C10)	=1/B10*LN(C4/C10)	=1/B10*(1/C10-1/C4)	=LN(C10)	=1/C10	
11			Среднее	=СРЗНАЧ(E5:E10)				
12			$t_{1/2}$	=LN(2)/E11				
13			k_1	=НАКЛОН(G4:G10;B4:B10)				

Рис. П2.11. Формулы для вычислений

Размерности констант скорости: моль/(л · мин) – для 0-го порядка, мин⁻¹ – для 1-го и л/(моль · мин) – для 2-го. Размерность $t_{1/2}$ – мин.

Определение порядка реакции другими методами может быть выполнено аналогичным образом.

Приложение 3. Основные статистические функции электронных таблиц Microsoft Excel

ДИСП() – значение дисперсии по выборке аргументов;
ДОВЕРИТ (*альфа*; *станд_откл*; *размер*) – значение доверительного интервала по уровню значимости *альфа*, стандартному отклонению генеральной совокупности *станд_откл* и объему выборки *размер*;
КВАДРОТКЛ() – сумма квадратов отклонений точек данного от среднего по выборке;
КОРЕНЬ() – квадратный корень;
КОРРЕЛ(*массив1*; *массив2*) – значение коэффициента корреляции между двумя множествами данных *массив1* и *массив2*;
МАКС() – максимальное значение в выборке;
МИН() – минимальное значение в выборке;
НАКЛОН(*значения_y*; *значения_x*) – угловой коэффициент линии, полученной для пар данных *значения_y* и *значения_x* путем линейного регрессионного анализа;
ОКРУГЛ() – округление числа до указанного количества десятичных разрядов;
ОТРЕЗОК(*значения_y*; *значения_x*) – отрезок, отсекаемый на оси ординат линией, полученной при линейном регрессионном анализе данных *значения_y* и *значения_x*;
СРЗНАЧ() – значение среднего арифметического для выборки аргументов;
СТАНДОТКЛОН() – стандартное отклонение по выборке;
СУММ() – сумма значений в указанных ячейках.

Все формулы вводятся в ячейки электронных таблиц, начиная со знака «=», например:

=ОТРЕЗОК(C5:C12; B5:B12).

В качестве аргументов функций ДИСП(), КВАДРОТКЛ(), МАКС(), МИН(), ОКРУГЛ(), СРЗНАЧ(), СТАНДОТКЛОН(), СУММ() могут быть указаны непосредственно численные значения, например:

=ДИСП(0,12; 0,14; 0,13; 0,11),

ссылки на ячейки:

=СРЗНАЧ(A1; A2; A3; A4),

либо диапазон ячеек:

=СУММ(G6:G18).

Подробную справку по применению функций можно найти в справочной системе Microsoft Excel либо в соответствующей литературе.

Приложение 4. Задания по компьютерной обработке

Таблица П4

Задания по компьютерной обработке результатов лабораторных работ (ЛР)

№ ЛР	Название работы	Задания по компьютерной обработке результатов ЛР	Кнопка
Термохимия [5]			
1	Определение теплового эффекта процесса растворения соли	Построить калориметрические кривые для определения константы калориметра и процесса растворения соли	Термохимия
2	Определение теплового эффекта реакции нейтрализации сильной кислоты щелочью	Построить калориметрические кривые для определения константы калориметра и процесса нейтрализации	Термохимия
Химическая кинетика [3]			
1	Изучение кинетики взаимодействия малахитового зеленого с гидроксид-ионами в водном растворе	Построить график зависимости $\ln D = f(t)$ и определить константу скорости реакции	Кинетика
3	Изучение скорости разложения мурексида в кислой среде	Построить график зависимости $\ln D = f(t)$ и определить константу скорости реакции	Кинетика
Электропроводность растворов электролитов [1]			
1	Электропроводность растворов сильных электролитов	Построить график зависимости эквивалентной электропроводности от квадратного корня из концентрации. Построить графики зависимостей удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации	Электропроводность Графики
2, вар. 1	Электропроводность растворов слабых электролитов	Провести Q -тест для рассчитанных значений константы диссоциации слабой кислоты; построить графики концентрационной зависимости степени диссоциации и эквивалентной электропроводности	Q -тест Графики
2, вар. 2	Электропроводность растворов слабых электролитов	Построить график $1/\lambda - C \cdot \lambda$ (по указанию преподавателя)	Электропроводность

По указанию преподавателя в каждой лабораторной работе может быть проведена оценка неопределенности измерений (кнопка **Оценка неопределенности**).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая химия: метод. указания к лабораторным занятиям по теме «Электропроводность растворов электролитов» для студентов химико-технологических специальностей / сост.: А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2007. – 44 с.
2. Дудчик, Г.П. Физическая химия: пособие для студентов специальностей 1-48 01 01 «ХТНВМиИ», 1-48 01 02 «ХТОВМиИ», 1-48 01 04 «ТЭХП», 1-48 02 01 «БТ», 1-47 02 01 «ТПП», 1-54 01 03 «ФХМиПККП» / сост.: Г. П. Дудчик, А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2008. – 148 с.
3. Физическая химия: учеб.-метод. пособие для практических и лабораторных занятий по разделу «Химическая кинетика» для студентов специальностей 1-48 01 01 «ХТНВМиИ», 1-48 01 02 «ХТОВМиИ», 1-48 01 04 «ТЭХП», 1-48 02 01 «БТ», 1-47 02 01 «ТПП», 1-54 01 03 «ФХМиПККП» / сост.: А. И. Клындюк, Е. А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2012. – 122 с.
4. Поверхностные явления и дисперсные системы: лаб. практикум для студентов химико-технологических специальностей / сост.: А. А. Шершавина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2005.
5. Физическая химия: метод. указания к лабораторным занятиям по теме «Термохимия» / сост.: Т. А. Бутько [и др.]. – Минск: БГТУ, 2003. – 24 с.
6. Колесников, В. Л. Компьютерное моделирование в химической технологии / В. Л. Колесников, И. М. Жарский, П. П. Урбанович. – Минск: БГТУ, 2008. – 336 с.
7. Практические работы по физической химии / под. ред. К. П. Мищенко. – Л.: Химия, 1982. – 400 с.
8. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994. – 268 с.
9. Чарыков, А. К. Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
10. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. – 2-е изд. – СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. – 149 с.
11. Компьютерная обработка результатов химического анализа [Электронный ресурс]: метод. рекомендации по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» / А. К. Болвако, Е. В. Радион. – Минск: БГТУ, 2010. – 49 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
1. Основные понятия.....	4
2. Подготовка к работе с программой.....	9
3. Работа с приложением «Практикум по ФХ».....	10
4. Построение градуировочного графика	12
5. Расчеты при экспериментальном определении электропроводности растворов электролитов.....	14
6. Оценка погрешности градуировочного графика	17
7. Построение кривых титрования	18
8. Отсеивание грубых промахов с помощью Q-теста	22
9. Статистическая обработка результатов измерений.....	25
10. Термохимия.....	27
11. Кинетика.....	29
12. Оценка неопределенности измерений	31
13. Построение графиков.....	33
14. Построение выходной кривой	34
15. Построение градуировочной кривой при наличии области нелинейности	35
Приложения	38
Приложение 1. Справочные величины	38
Приложение 2. Пример выполнения индивидуального задания по разделу «Химическая кинетика» с использованием электронных таблиц	39
Приложение 3. Основные статистические функции электронных таблиц Microsoft Excel	46
Приложение 4. Задания по компьютерной обработке.....	47
Список использованной литературы.....	48

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ТАБЛИЦ
ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ
В КУРСЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Методические рекомендации

Составитель **Болвако** Александр Константинович

Редактор *А. А. Вольская*
Компьютерная верстка *А. А. Вольская*
Корректор *А. А. Вольская*

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.