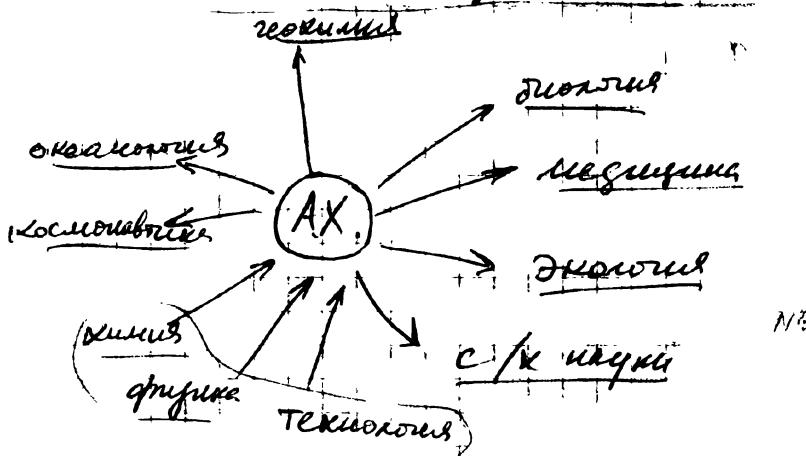


Лекция № 1. (Введение)

Проф.

- Академическая наука - наука, изучающая свойства и функции предмета в единстве с целью разработки методов количественного и качественного анализа.
- наука об ограниченной классической системе взаимосвязей.



Быт наук

- колектив - и - это?
- коллектив - и - система?

Проф. 2.

- логический
- гипотетический
- экспериментальный
- фундаментальный
- прикладный

Базовый - логический

деструктив. - неструктур.

кошачий - гистионивес

дисперсионный ^{нагр. F} непрерывный ^{в вол.} -

Метод определения { методика - детальное описание всех операций
сопроводительных аналитических снимков

A.C. - остаточный, суммар. { метод - собранные пропущено, нозов, в основе анализ.

- химическое

(химико-химическое)

- спектральное

- монокристалл (сопроводительные снимки

(Лабор. Академ. Казахстан. 1988. 7. 43.
нр. 1. 20.)

Прогр. 3. Кинетическое метод. Прогр. 4

1 Метод, основанный на измерении массы вещества - гравиметрия

2 Метод, основанный на измерении объемов - гидрометрия

Прогр. 4. (не зарекомендовал)

Однако анализ

бумажи

воздух

пакеты - бумаги и пак. и пак. обложки

объем - тек-вс, пакет. обложки

обложки - обложки электроники

материаловедение

(стажировка
американского
химического
одукства.)

присоединение
к прогр. 1
2004г

Задача 5.

Задача 5.

к прил 4

(- основа А/Х, кн. 1, ч. 3)

1. Решение метода сечения
2. Выбор проб
3. Подготовка проб и сечения
4. Проведение измерений
5. Обработка результатов сечения

Характеристика методов сечения

Прил 5

↪ чувствительность

$$A.C. = f(c)$$

(A.C.)

веса (m), объем (V), ток (I).

↪ характер определяемой концентрации.

Конц-с. измеряется:

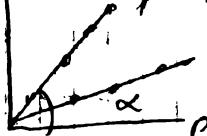
2/m, mg/m

моль/m (M)

A.C.

% , ppm (милл.)

мм - мг/дм³



part per million

K-ий градиент - m₁ · S

$$S = \text{tg} \alpha / m_1 = \frac{\Delta Y (\text{A.C.})}{\Delta C}$$

S₁ > S₂

Задача 6.

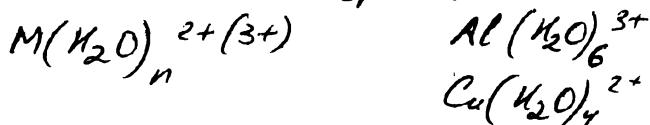
- постоянство → чувствительность
- избирательность → воспроизводимость
- избирательность (специфичность)
- экспрессивность

Возможность автомагнитных
— сцинтилляций.

Проф. 7. Химические методы:

Процессы, протекающие в растворах

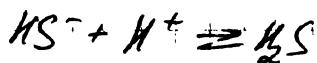
1. Сорбация, извлечение



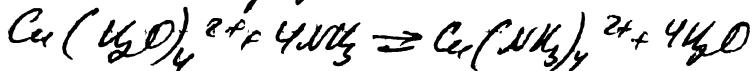
2. Взаимодействие солей катионов (ионов)
с растворами:



3. Флотация



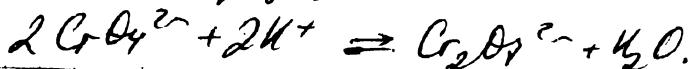
4. Комплексообразование



5. Окислитель. восстанов. реакции:



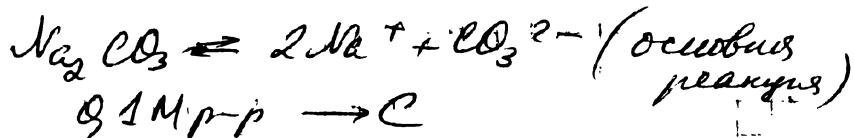
6. Полимеризация



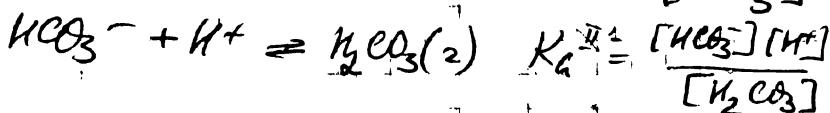
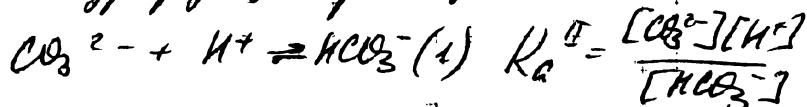
Проф. 8 Вспомогательные хими-ути: нр. 7

— СА — отвал (авария), хими-ути
химикаты 1

3) $[A]$ - равновесие конц-сть
 (конц-сть комплексной группы констант
 $C_A = \sum [A_i]$ a_{A_i} - активн. A_i)



Комплексирующая реакция



$$C = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \quad (3)$$

Уравнение материального баланса.

$$\text{Проп. 9.} \quad \alpha = \frac{[A]}{C} \quad \text{н.п.сп. 8}$$

α - молярная доля

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{C} \quad \alpha_{HCO_3^-} = \frac{[HCO_3^-]}{C} \quad \alpha_{H_2CO_3} = \frac{[H_2CO_3]}{C}$$

$$\left\{ \alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_a^I \cdot K_a^{II}}{K_a^I \cdot K_a^{II} + K_a^I \cdot [H^+] + [H^+]^2} \right.$$

$$\left. \alpha_{HCO_3^-} = \frac{K_a^I \cdot [H^+]}{R} \quad \alpha_{H_2CO_3} = \frac{[H^+]^2}{R} \right.$$

$H_n A$

$\alpha_{H_n A} = ?$

$\alpha_{A^{n-}}$

- значение на гори.

Проп. 10.

- первое -

если конч., то не проходит

$$d=1$$

$$CA = [A]$$

н.п.п. 9

A_A - активность

(актив., зародышевая конфиг.)

$$A_A \leq [A] \leq C_A$$

Проп. 11.

издание и реальное
состав

$$I = 0$$

номинальная
состав

$$C \rightarrow 0$$

$$I \rightarrow 0$$

$$A_A = [A] = C_A$$

Однозначное отображение и
обратное, взаимодействие

В реальном сечении. отображение
и обрат. взаимодейств.

Проп. 12.

В реальном сечении:

a) ан/состав. взаимодействия

$$I \neq 0$$

$$A_A \neq [A] \quad [A] = C_A$$

$$A_A = f_A [A] = f_A \cdot C_A$$

f_A - коэф-кт
активности

$$f = f(I); \quad f_I = \sqrt{f_+ \cdot f_-}$$

$$f < 1$$

$$A_A < [A]$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{где бинарные} \\ \text{межатомные} \\ \text{степени} \\ \text{состава} \end{array} \right.$$

$$\text{доказ. } g / I \quad A^2 / I \quad (I \leq 0.01)$$

нрсп. 8) химические равновесия
 $I \neq 0$

$$a_A \neq [A] \neq c_A \quad [A] < c_A$$

$$[A] = c_A \cdot \alpha_A \leftarrow \begin{array}{l} \text{максимум} \\ \text{здесь} \end{array}$$

$$\alpha_A = \frac{[A]}{c_A} \quad \alpha_{\text{кн}}$$

$$\alpha = f(R^P, c)$$

↑ | константа конкуренции. реакции.

$$\boxed{a_A = c_A \cdot \alpha_A \cdot d_A}$$

↑ | B | d_A | c_A | α_A | $f(R^P, c)$ | α | d_A | c_A | α_A | $f(R^P, c)$

Проп. 3). $\gamma \approx 0.3$ | предел присоединения.

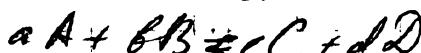
^{2 нрсп. 11} | B | конц растворов $\gamma > 1!$

измерено $\beta 12 \text{ M HCl} \quad \gamma \pm = 58.$

{ 4-х присоединений p -и o -и сопластики, спиртовое, этиловое, изоамильное, изоэтильное}

$$\alpha \quad \gamma \approx 10^{-30}.$$

Проп. 14. β | химические равновесия
^{нрсп. 12} | в зональных системах



$$K_T = \frac{a_c^c \cdot b_d^d}{a_A^a \cdot b_B^b}, \quad K^* = f(T, P)$$

$$K^K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}; \quad K^K = f(T, P, I)$$

$$K^Y = \frac{C_C^C C_B^a}{C_A^a C_B^b}, \quad K^Y = f(\tau, p, I, \alpha)$$

$$K^Y = \begin{bmatrix} K^X & \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d} \\ & \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K^X \cdot f_A^a \cdot f_B^b & \alpha_A^a \cdot \alpha_B^b \\ f_C^c \cdot f_D^d & \alpha_C^c \cdot \alpha_D^d \end{bmatrix}$$

т.к. $\alpha_i \neq \alpha_i c_i$

Признаки: B делимости:

$$mA + nB \Rightarrow \{AmBn\} = AmBn$$

$$\pi P^T \quad K_S^T = A_A''' A_B'''$$

$$\pi P^K = K_S^K = [A]''' [B]'''$$

$$\pi P^Y \quad K_S^Y = C_A''' C_B'''$$

$$\pi P^Y = \frac{\pi P^T}{f_A''' f_B''' \alpha_A''' \alpha_B'''}$$

Проп. 15.

делимостные

методы анализа

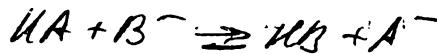
- достоверность;
- точность (погрешность $< 0,2 - 0,5\%$);
- универсальность

Классификация температурные методы
применимы при определении $> 35\%$ количества.

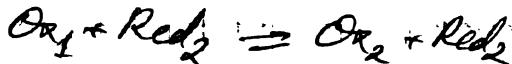
Классификация методов.

{
использован
не
занесен в
базу

1. Кислотно-основное титрование



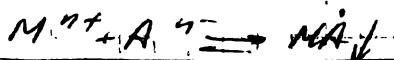
2. Оксиметрическое - титрование. — 11 —



3. Комплексонометрическое — 11 —



4. Осаждение — 11 —



Прогр. 16.
нпрсп 1-

Методы:

⊖ титрование { как процесс }

⊖ определение \rightarrow первич. стандарт
 \rightarrow вторич. стандарт

первичные стандарты:

- Na_2CO_3 ; $Na_2B_4O_7$; $H_2C_2O_4$, $K_2Cr_2O_7$,
ЭДТА "сп.

вторичные стандарты:

- HCl ; $NaOH$; K_2HPO_4 , $MgSO_4$ и др.

⊖ точка эквивалентности (т.э.)

⊖ константа точек титрования (К.т.т.)

⊖ индикатор

Прогр. 17.
нпрсп 16

Добавление к реагенту
титриметрии:

- спиртосоставленный;

- отсутствие подъема реакции;
- пропорциональное изображение,
- бесконечная скорость,
- выражение физических З.Э. (К.Т.Т.)
- линейная и дослойная фазы.

Способ изображания.

- общее $A \rightarrow T$
 - обратное $A + B \xrightarrow[\downarrow + T]{\text{усл}} =$
 - взаимодействие $A + B \rightarrow C + D$ $\left. \begin{array}{l} \text{коэффициент} \\ \downarrow + T \end{array} \right\}$
- A - анализ
 T - синтез
-

Задача 18. Представление в первичном
справочнике.

изд. № 16.

- бесконечная скорость
 - общее уравнение. Кин. соотв.
 - условные величины (H_2O , CO_2 , "зр.")
 - дослойный
 - зависимость концент. массы
- { меняется непрерывно при вычислении}

Задача 19. Способ определения Т.Э. (К.Ф.Р.)
* изл. № 17 1. Взаимодействие

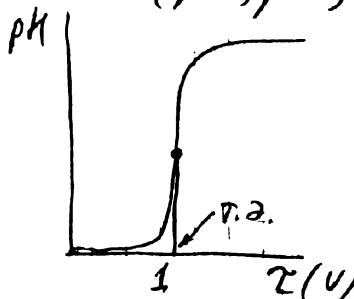
- изображение
- для катализатора ($KMnO_4$)
- 2. физико-химическое - основан на резком изменении к.з. 1. физического

СВ-Ба раствора в р.д.

Краткое изложение:

нр. 8

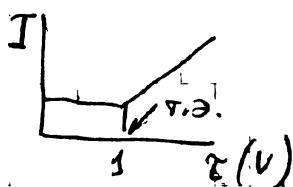
- характеристика зависящая К.-и. параметр (pH , pM , E , I , ..) от состава раствора.



Вторично, τ - степень
отщепления.

$$\tau = \frac{C^*}{C_0}$$

C^* - исходная
конц. - г



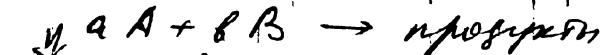
C_0 - конц. в
записях

$$C^* = C_0, \tau = 1$$

$0 \leq \tau \leq 1$

Физ. 20. Закон кративых отношений

нр. 31, 19
взаимо действующие вещества реагируют между собой в
единичных количествах



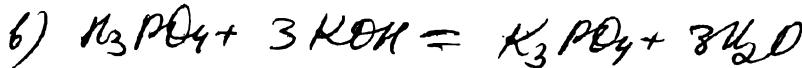
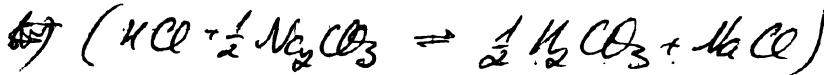
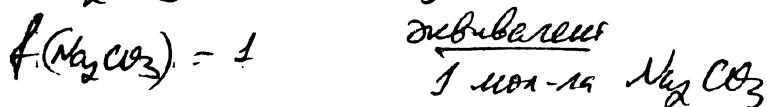
($a \geq b$)

$\frac{b}{a} = f_B$ - фактор единичного взаимо-
действия B в данной реакции

Физ. 21. Единичный - моноксид, азот,
нен($f=1$) част молекул... ($f \neq 1, a \neq b$).
условия началь, равновесия

одину нову багорога (з якісн. -
основа, р-гум) тає одиницю є (в
щисл. - бочес.) в даній реакції
Зримеръ

нр. 20



автори, ктв. пн

Медведова

{ показав в
малюнку
в перший раз}

1. Основа азотнокисла
химія. Спп Р.А Золотова.
2. Бородова Е.Н., Некрасова Е.Р., Чехобутова Т.Н.
Азотнокисла химія
3. Схр, Усн

4. Доронова Е.Н., Дрокудова Г.В. Задачи и
вопросы по анатомической химии. 1977
5. Чукалов Н.А., Николаева Е.Р. Морозов С.А.
Васильев Конкурс. ан-т. 1989.
6. Алексеев Конкурс. ан-т 1992
7. Чуриков, Чечин.
8. Аналитическая химия, Бир. О.М. Дорогушкин
10. Алишаров И.И., Чукалов Н.Н. Справочное
пособие по анатомической химии.
М. МГУ, 1977.
11. Лекции.
- Всего 9 лекций Конкр. задач в упак.-9.
бес отчет.-са по 5-днев. курсам
лекции. 12⁴⁵-14²⁰; перер. 13²⁰-13⁵⁵

Лекция № 2.

15.02.2000.

В дополнение к предыдущей лекции:

Прим. 1. Моль - конкретный вещества, содержащее
одинаково чистую, сконцентрированную группу
содержащую в Q_{012} в $\text{моль}^{\circ}\text{C}$, т.е.
 $6 \cdot 10^{23}$

масса одного моля = молярная масса
($\text{кг}/\text{моль}$, $\text{г}/\text{моль}$)
масса одного моля \rightarrow (молярная масса
одинакова, или зависят массы) =
= масса $\times f_2$

Прим. 2: Молярные концентрации \rightarrow n_1 и n_2 ,
взаимосвязь в молях
 $Q_1 \text{ M HCl}$ $Q_2 \text{ M HCl}$

$$C_{\text{MgCO}_3} = 0,5 \text{ M} \quad (a)$$

$$C\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2 \text{CO}_3\right) = 0,5 \text{ M} \quad (b)$$

$$n_1 = n_2$$

$$n_1 = C_1 V_1, \quad n_2 = C_2 V_2.$$

$$\boxed{C_1 V_1 = C_2 V_2}$$

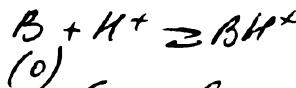
{закон изобаричных отложений}.

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2}, \quad \text{т.е. } C \text{ взаимосвязь в молях}$$

зависит от мол.

Прим. 3. Кислотно-основное равновесие
(Георг Брейткопф Логгин, 1923).
Физико-химический Георг. —

1. Кислота — зонд пропуск
 2. осн.-е — антисидр —
 3. аквадиокс $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$
 (K).

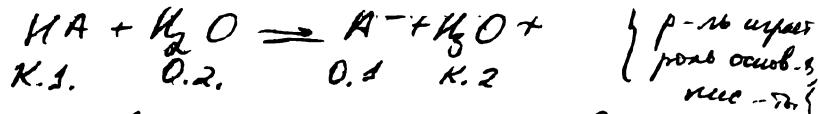


2. Капсюль кислоты (основания) соотв. син
 концентрированное основание (кислота)



K. 1. 0. 2. 0. 1. K. 2.

Соединение кислотно-основные пары



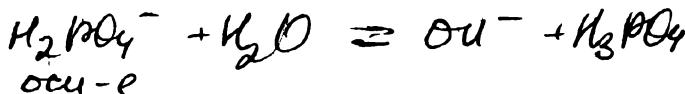
3. Одновременно проходят 2 и/прекции
 образуются более слабое кислота и
 основание

4. Кислородно гидраты соли раствор

<u>Форм. 4.</u>	<u>хислоты</u>	<u>осн-е</u>
<u>ионизация</u>	<u>карбонат</u>	<u>аммоний</u>
KCl	Mg^{2+} $[\text{Zn}(\text{K}_2\text{O})_6]^{2+} =$ <u>основание</u>	KCO_3^-
NH_3	$[\text{Zn}(\text{K}_2\text{O})_5\text{OH}]^+ + \text{H}^+ =$	CO_3^{2-} NCO_3^-
K_2O	<u>алюминий</u> $[\text{Zn}(\text{K}_2\text{O})_5\text{OH}]^+ =$ $[\text{Zn}(\text{K}_2\text{O})_5(\text{OH})_2]^+ + \text{H}^+$	KCO_3^- K_2PO_4^-

Задача 5.

Андронов:

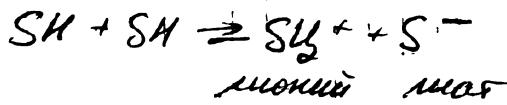


Классификация растворимости

- амфотические (бенз, гексан, СCl₄)
- пролонгированные (исключая) (HF в воде.)
- пропротонные (основные)
 - (кетоны - ацетон, глицер. альдегиды - пиридин, прост. дикарбон. диоксиды - эфир)
- амфоспротонные
(H₂O, CH₃COOH, NH₃, S₂H₅OH и т.д.)

Задача 6.

Андрапородин:



Константа обмена

$$K_{\text{SH}} = \frac{Q_{NH_2^+} \cdot Q_S^-}{Q_{NH_3^+}^2} = Q_{NH_2^+} \cdot Q_S^-$$

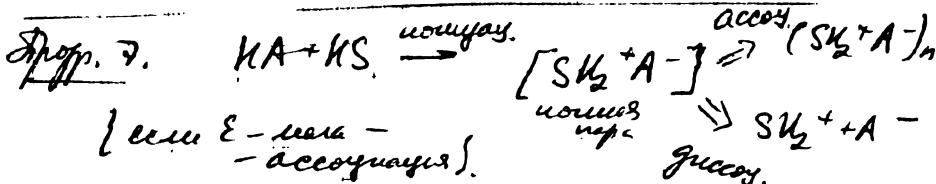
{ m / гидр. , таджик. величина }

$$K_{H_2O} = \alpha_{K_3O^+} \quad \alpha_{OH^-} = 10^{-14}$$

$t^\circ C$ 0 25° 100°

$$K_{H_2O} \quad 9,13 \cdot 10^{-14} \quad 1 \cdot 10^{-14} \quad 48 \cdot 10^{-14}$$

в сущесвии ионон.



Задача 8. Чему $E_{\text{акт.}} - \text{осн. сдвиг}$
конденсации равен

$$HA + SH \rightleftharpoons H_2S^+ + A^- \quad K_{HA, SH}^a = \frac{\alpha_{H_2S^+} \alpha_{A^-}}{\alpha_{HA}}$$

$$A^- + SH \rightleftharpoons S^- + HA \quad K_{A^-, SH}^b = \frac{\alpha_{A^-} \alpha_{S^-}}{\alpha_{A^-}}$$

$$K^a \quad K^b \quad \frac{\alpha_{H_2S^+} \cdot \alpha_{A^-}}{\alpha_{HA}} \cdot \frac{\alpha_{A^-} \cdot \alpha_{S^-}}{\alpha_{A^-}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow K^a = \frac{K_{SH}}{K^b}$$

$$\left(K_{HA, SH}^a \quad K_{A^-, SH}^b = K_{SH} \quad \xrightarrow{\text{акт.}} K^a \frac{K_{SH}}{K^b} \right)$$

$$K_{CH_3COO^-}^b - ?$$



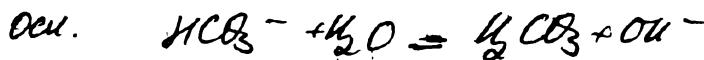
$$K_{CH_3COOH, H_2O}^a \quad K_{CH_3COO^-}^b = K_{H_2O} \quad 1 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{CH_3COO^-}^b = \frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}^a} \quad \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

Задача 9. Насыщенный водородом раствор кальция преобразует?



$$K_a = K \frac{K_{\text{HCO}_3}}{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 5 \cdot 10^{-9}$$



HCO_3^- — конц. непр. H_2CO_3

$$K_b = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a^I K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

$K_b > K_a^I$ — преобр. окисл. CH_3COO

Задача 10. Раствор H_2O (в зависимости от концентрации).

K_a	самые K_a^I	самые K_a^II	самые окисл.	K_b
55,4	H_3O^+	HSO_4^-	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-2}$	H_2SO_4		SO_4^{2-}	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH_3COOH		CH_3COO^-	$5,5 \cdot 10^{-10}$
$4,5 \cdot 10^{-7}$	H_2CO_3		HCO_3^-	$2,3 \cdot 10^{-8}$
$5,5 \cdot 10^{-10}$	NH_4^+		NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$1,8 \cdot 10^{-16}$	H_2O		OH^-	55,4
	$\left \begin{array}{l} \text{самые} \\ \text{сильные} \\ \text{окисл.} \end{array} \right.$			
	$\left \begin{array}{l} \text{самые} \\ \text{сильные} \\ \text{осн.} \end{array} \right.$			
	$K = 1 \cdot 10^{-14}$			

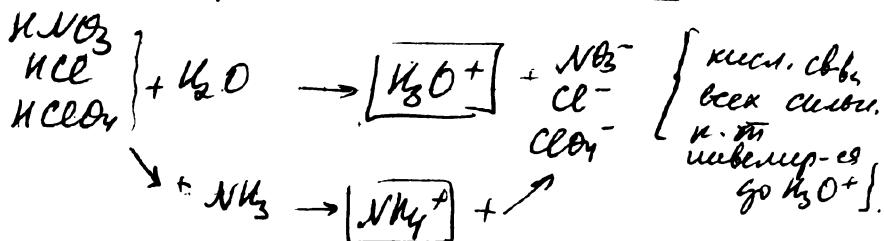
Решение: H_2O — самое сильное окисл. и самое сильное основание.

H_3O^+ — самое сильное кислота.

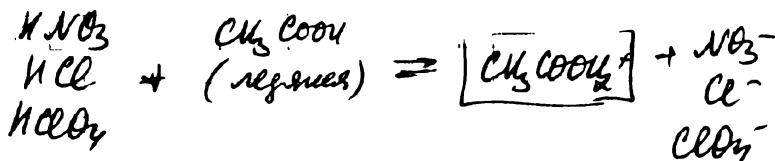
OH^- — самое сильное основание.

Задача 11. А заряд HCl , KNO_3 , KClO_4 ?

Кислотно-щелочная характеристика р-ра



Деафференциация. Задача р-ра



K-ист	K _a , CH ₃ COOH
нитро	$4,2 \cdot 10^{-10}$
хлор	$3,4 \cdot 10^{-9}$
хлорат	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Кислоты деафференцируются по ряду в р-ре с кисл. свойствами

Выводы:

- 1) K_a, K_b - зависят от природы K-ионов.
- 2) K_a, K_b - можно определить, исходя из K/O свойства р-ра.

Задача 12 Вычисление pH среды.

$$\downarrow [\text{H}_3\text{O}^+], \quad \text{pH} = \lg \alpha_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^{x=1}}{\alpha=1})$$

В нейтральных средах: $\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$

Для сильных кислот

$$[H^+] = C_{HA} \quad pH = -\lg C_{HA}$$

$$pOH = -\lg C_{A\text{они}}$$

$$pH = -pK_{H_2O} - pOH = 14 - pOH.$$

$$0.01M \text{ рр HCl} \rightarrow pH = 2$$

$$0.01M \text{ рр NaOH} \rightarrow (pOH=2) \rightarrow pH = 12.$$

Но: $10^{-2}M \text{ рр HCl} \quad pH \neq 2; pH < 2!$

(см. задачу №5, с. 28 - Должикова и Прокопьев)

Задача 13.

Для сильных кислот

$$\eta = \sqrt{\frac{K}{C}} \cdot 100 < 5\%.$$



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \frac{[H^+]^2}{C_{CH_3COOH}},$$

м.к. $[CH_3COO^-] \approx C_{CH_3COOH}$ (допущение)

$$\boxed{[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C}}$$

$$\text{Следовательно} \quad [H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_1 + K_a^2 C_2 + \dots + K_a^n C_n}$$

Для слабых кислот средней сильноты $\left\{ \begin{array}{l} \text{максимальное} \\ \text{снижение} \\ \text{силы K-ии} \end{array} \right.$

$$\eta > 5\%$$



$$[HA] \neq C_{HA}, \quad [HA] = C_{HA} - [H^+]$$

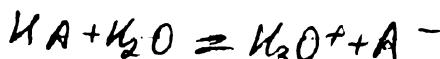
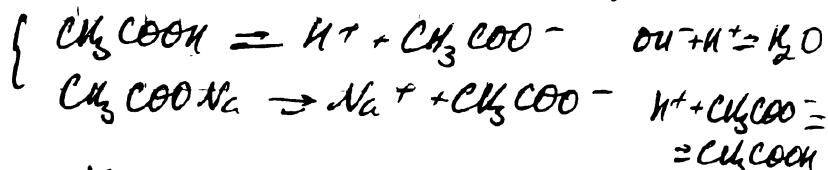
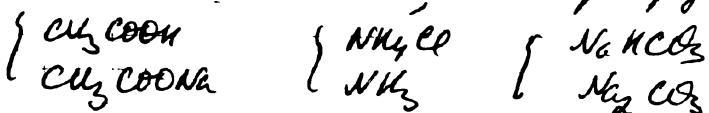
$$\downarrow K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{HA} - [H^+]}$$

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C}}{2}$$

Задача 14.

Буферные растворы:
HA + A⁻

{ 15.р-р — смесь сильной кислоты и сопр. осн.
Но изменение pH при добавке нейтрального к бс
кисл. и осн., или при разбавл.}.



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$m.k. \quad [HA] \approx C_{HA}$$

$$[A^-] \approx C_A, \text{ т.к.}$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad K_a \frac{C_k}{C_0}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_0}{C_k}$$

Ограничение действий гидролиза:

$$pH = pK_a \pm 1, \quad m.k. \quad \frac{C_{K_2HPO_4}}{C_{Na_2HPO_4}} \text{ от } 10\% \text{ до } 80\%$$

$$\text{Типич. единица } \delta t \quad \delta t = \pm \frac{dC}{dPH}$$

{ сорбованием от ф. р-ра при добавлении
к. и.и. осн.}

dC - число молей сольи, осн. или
кисл., необходимых для изменения
 pH на единицу

Задача 15 Расчет аморфов.



{ Виды в кислой щелочесвойственности, с. 33}

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a^I (K_a^{II} [\text{HA}^-] + K_w)}{K_a^{II} - [\text{HA}]}}$$

если: 1) $K_a^I \ll K_a^{II}$ рабоч. конц. мала, то

$$[\text{H}_2\text{A}] \approx [\text{A}^{2-}] \leq [\text{HA}]$$

$$\text{тогда } [\text{HA}^-] = C_{\text{HA}}$$

2) $K_a^{II} C_{\text{HA}} \gg K_w$, $K_a^{II} \leq C_{\text{HA}}$, тогда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a^I \cdot K_a^{II}}$$

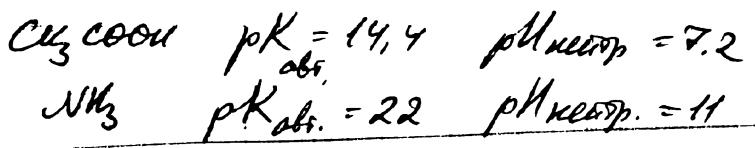
$$\begin{aligned} \text{NaHCO}_3 \quad [\text{H}^+] &= \sqrt{K_a^I \cdot K_a^{II}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-9} \cdot 5 \cdot 10^{-8}} = \\ &= 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ M} \quad \text{pH} = 8,3 \end{aligned}$$

Задача 15а. кислот. супре H_2O

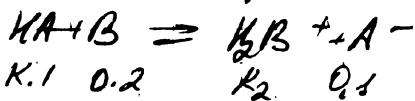
$$\text{Q}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{Q}_{\text{OH}^-} \Rightarrow \text{Q}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7, \text{ или pH} = \frac{1}{2} \log_{10} = 7$$

$$\text{Водный супре: } \text{Q}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{Q}_{\text{S}^+} = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}}}$$



Задача 16. Кислотно-основное
дегидрование



Подобные растворы HCl, NaOH

Нейтрал. стабилиз. газ HCl

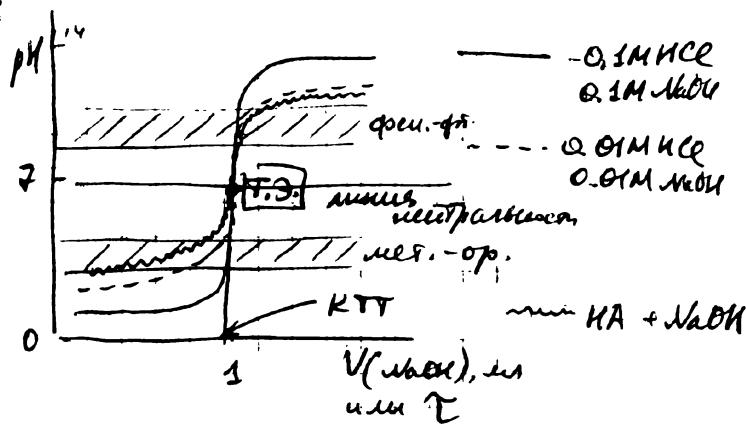


KU(COO)₂ C₆H₅ - дегидрат кисл

дегидрование 0,5M HCl (100 ml) 0,1M р-ра NaOH

Доз. NaOH, %	состав смеси	pH-ония комплекс	стабил.	pH
0	HCl 100%	HCl	$\text{pH} = -\log C_{\text{HCl}}$	1,0
50 ($\tau = 0,5$)	HCl 50%, K ₂ O, NaOH	HCl	-/-	2,0 (2,2)
90 ($\tau = 0,9$)	10% HCl (CH ₃ COO) ₂ K $\frac{V_0 + V_1}{V_1}$	-/-	-/-	2,0 (2,3)
99	1% HCl	-/-	-/-	3,0 (3,3)
100 ($\tau = 1$)	H ₂ O	-	-	7,0
101	1% NaOH	NaOH	$\text{pH} = \text{p}(\frac{K_w}{[\text{NaOH}]})$	11,0 (10,7)
110	10% NaOH	-/-	-	12,0 (11,7)

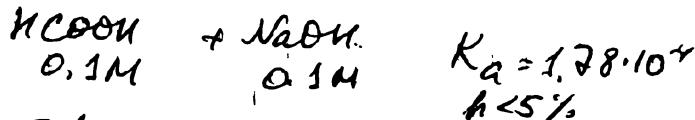
Задача 17.



Задача 18. Анализ кривой титрования
HCl + NaOH

- 1) Симметричные оптим. T.Э.
- 2) T.Э. совпадает с точкой нейтрализации.
- 3) Скорох $\sim \text{спр. pH} \approx 6$ \rightarrow прослой воды исследование.

Задача 19. Равновесие слабых кислот и щелочей



Равновесие не учитывает

год. NaOH, %	Состав смеси	pH-опред. изменение	Формула	pH
0	100% HCOOH	HCOOH	$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0}$	2,2
50	50% HCOOH + 50% NaHCOO	буферная смесь	$[H^+] = K_a \frac{C_0}{C_0 + C_1}$	3,8
90	10% K-HCOO	- // -	$K_a \frac{C_0}{C_0 + C_1}$	4,7
99	1% K-HCOO	- // -	- // -	5,8

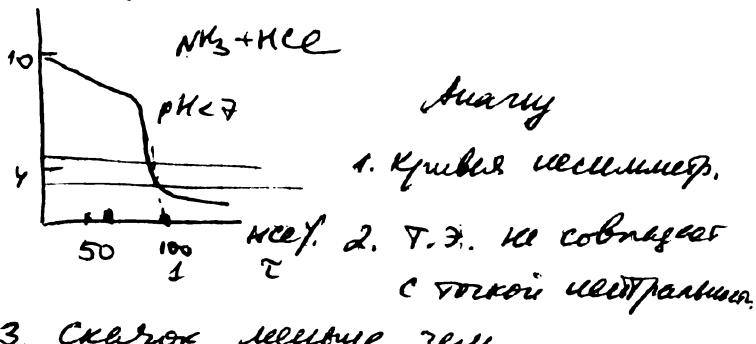
99,9	0,1% NaOH	Бур. смесь	$K_a \cdot \frac{C_K}{C_0}$	6,8	
100	супер. одн.-карбон.	NaCO_3Na	$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_{\text{NaO}}}}$	8,2	- д. зв.
101	1% NaOH, карбон.	NaOH	$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{C_{\text{NaOH}}}$	10	
110	10% NaOH	-/-	-/-	12	

1 разбавление не учитывает!

Лекция № 3.

Кислотно-основное титрование (продолжение)

Проф. 1.

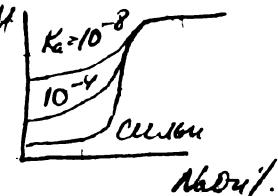


Правило (для H_2O)

- Для титрования слаб. к-ты б. р. з
появляется сопр. осн.-е $\rightarrow \text{pH}_{\text{т.з}} > 7$.
- Для титрования слаб. осн.-е б. в. з
образуются сопр. к-ты $\rightarrow \text{pH}_{\text{т.з.}} < 7$

Проф. 2. Факторы, влияющие на склон.

- Сила пропонта: $K_{\text{а,0}} \geq n \cdot 10^{-2}$
- Концентрация пропонта
Сил. к-ты $C \geq 10^{-4} \text{ M}$
Слаб. к-ты $C \geq 10^{-2} \text{ M}$
1 классич. методом можно отыскать.



- температура буфер

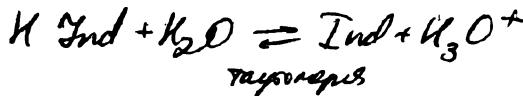
$$K_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ} = 1 \cdot 10^{-14} \quad K_{\text{H}_2\text{O}}^{100^\circ} = 48 \cdot 10^{-14}$$



Чарок уменьшается: синеет выше pH 4. Уменьшается окраска.

Проф. 3. Кислотно-основные индикаторы

Ионно-кислотородные краски



$$[K_3O^+] = K_{Ind} \cdot \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \left(\frac{1}{10}, \frac{10}{1} \right)$$

Красители: $-N=N-$, $-C=CH-$; $-NO_2$,
 $=N-O$, $\geq C=O$

дикроизм: $-NH_2$, $-OH$; $-NHR$, $-SO_3H$
 - усиливает окраску.

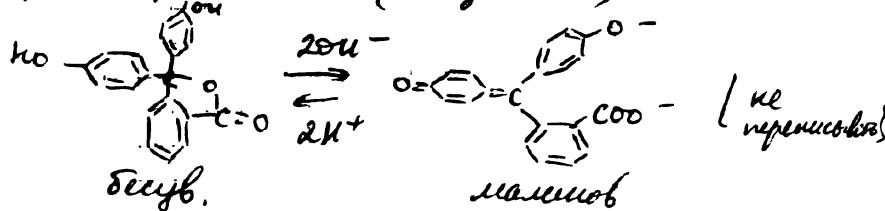
$\lambda = 400 - 760 \text{ нм}$ видимое област.

pT-некоторые предельные

целлюлозный краситель (2'-убежит) pT 4.0

целлюлозный краситель (- II -) 5.5

фенолформалин (1-убежит) 9.0



Проф. 4. Титрование с индикаторами:

- 1) окраска краски меняется интенсивной
- 2) изменение окраски в этой реакции в исследуемом растворе при добавлении

малого количества поглощ.

3) обратное изменение определ.

Пропр. 5 Вход и выход

1. рТ идикатора ленит на сахах
Кристаллизация
2. Чем больше рТинт к Т.з., тем выше
температура поглощения

Ошибки (погрешности) измерения

1. Привнесение ошибок
2. Приготовление различных растворов
3. Качество очистки
4. Идикаторные (спектроскопические) ошибки.

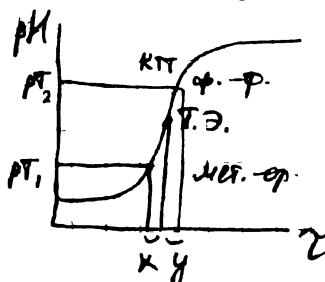
Пропр. 6. Порядок идентификации

- исследование Т.з. и КПТ (рТинт.)

- 1) водородные - нейтр. ОН⁻, Н⁺-ошибки
- 2) щелочноземельные - нейтр. ОН⁻, ОСН⁻ - ошибки
- 3) кислотные - нейтр. СЛ. Н⁺, НА⁻
- 4) основные - нейтр. СЛ. ОСН⁻, В⁻

Самостоятельно: „Дорожка“ Дюонд-Загарин (с. 137)
или Бензен - с. 77.

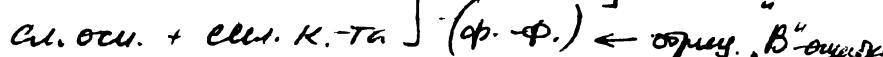
Графический способ отыскания ионизационной способности



x - нейтральная, y - "щелочн."

y - нейтраль., x - "щелочн."

законы:



Строго \Rightarrow нейтрализация смеси
протонов,
многоосновных протонов.

Условия: 1) $K_{a,B} \geq n \cdot 10^{-8}$

$$2) \frac{K_n}{K_{n+1}} \geq 10^{-4}$$

Пример: K_3PO_4 $K_1 = 10^{-3}$

$$K_2 = 10^{-8} \quad - 2 \text{ ступень}$$

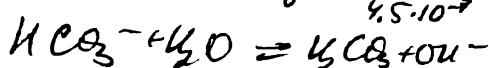
$$K_3 = 10^{-13}$$

K_2CaO_4 $K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$

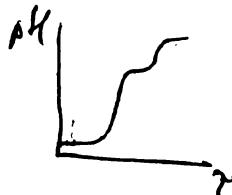
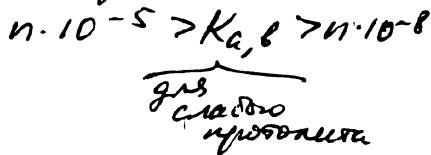
$$K_2 = 6 \cdot 10^{-5} \quad - 1 \text{ ступень}$$

K_2CO_3 $K_1^2 = \frac{10^{-4}}{5 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-7}$

$$K_2^2 = \frac{10^{-4}}{5 \cdot 5 \cdot 10^{-7}} = 2 \cdot 10^{-8} \quad - 2 \text{ ступень}$$

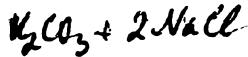
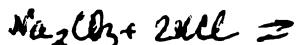
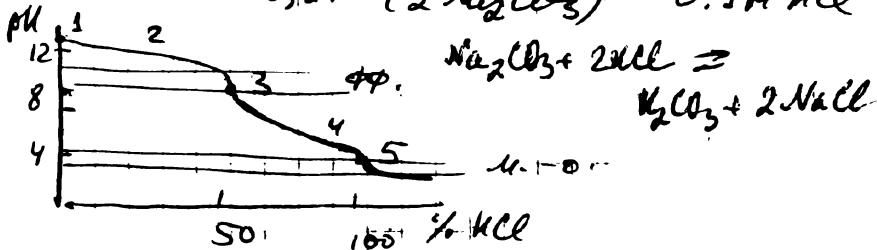


3) Смеси сильного и слабого кислот



Задача 8

Кривые титрования



т. 1. — Na_2CO_3 , CO_3^{2-} — слабое основание

т. 2. — $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ — дубл. пр.

т. 3. — т. 2 NaHCO_3 — анионный

т. 4. $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$ — дубл. пр.

т. 5. т. 3. H_2CO_3 — слабая кислота.

$$b = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

a) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$

b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$

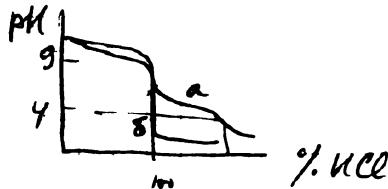
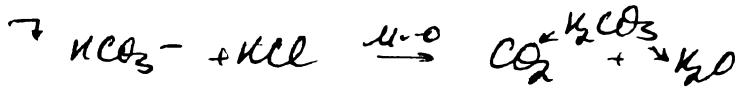
a) no ф.-кин $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow (\text{HCO}_3^-)$

no кисл.-оп $\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- \rightarrow$

b) no ф.-кин: $\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-$

no кисл.-оп $\text{HCO}_3^- \leftarrow$

брешечная (карбонатная) поглощаемость вагн.



Пропр. 9. Использование сильных протонаторов

$(K_a, b < 10^{-8})$

1) Использование сильных растворимых

сил. к-та \rightarrow ~~ион.~~ \rightarrow р-16 с основн.
св-ми

$(\text{NH}_3$ первичн.,
тривиальный)

$(\text{CaMg}_2)_3\text{NO}_4$ - интратон.

Сильн. основ. e \rightarrow р-16 с кислотами
св-ми

KClO_4 - титратор $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{нег.})$

! Другие подходы к видам растворимых

a) кислотно-основ. св-ва р-18

b) Кат. чист { или нечист, или чисте
щее. рН \rightarrow формул-82 диг-8
алекс.

c) Элемента { быстрый
перенос заряда

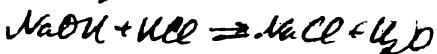
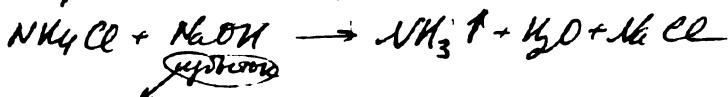
двоякое диссоц-8
ионных пар}.

→ 2) Использование косвенных методов

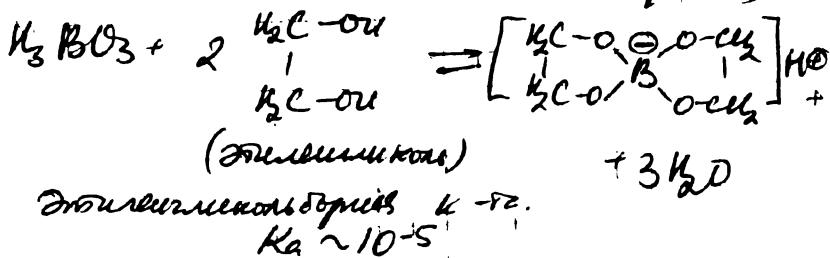
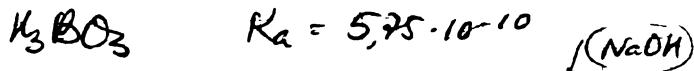
a) Замещение



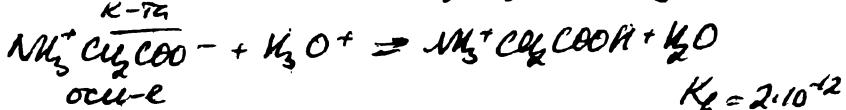
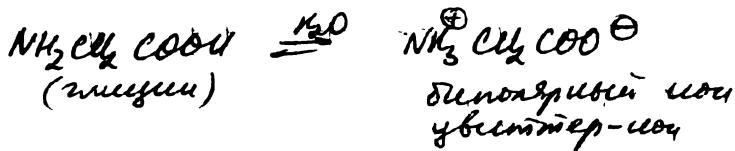
б) обратное гидролиз



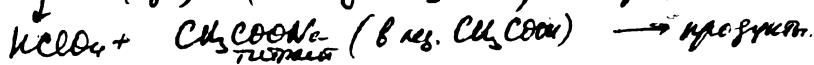
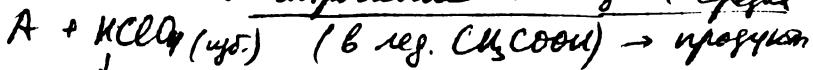
в) перевод в группу соединение



Прим. 10. Гидролиз аммонийсодержащих соединений.



Гидролиз в кислых средах



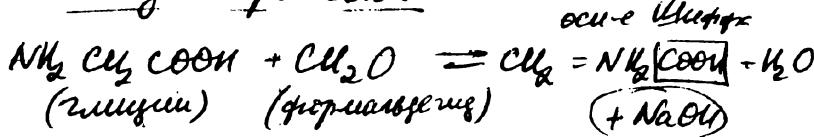
$$K_{\text{недр, } \text{Cl}_2 \text{ соот}} = 36 \cdot 10^{-6}$$

нидикатор - метиловый фенолновый

A - аммонийное, ами.

(определение суммарное содержание аммония)

Метод Серебра



{ группа с осн. Cl-ии блокирована
группа щёлочна }

Фраг. 11.

Способ определения азота.

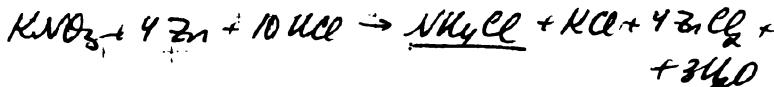
+5 - HNO_3 , селитра, нитраты.

+3 KNO_2 , нитриты

-3 NH_3^+ , NH_4^+ - соль аммония

Переводят в соли окисл.-3.

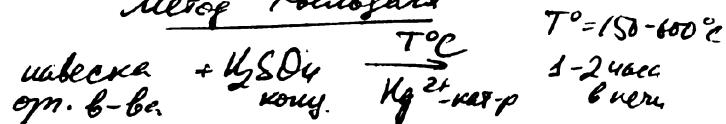
Для ионн. соединений



Для орг. соединений

(белки, амины, гликозиды и тд.)

Метод Колебаний



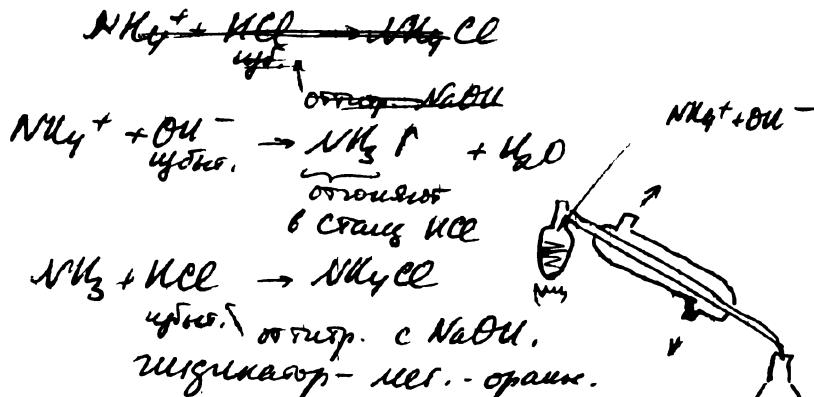
$$K_{\text{NH}_3}^B = 3,76 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{NH}_4^+}^{\text{a}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3}} \cdot \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10} < 10^{-2}$$

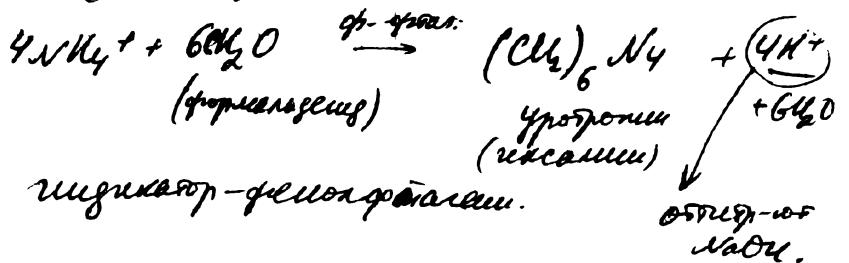
- Вывод прямое гидролиз ионов аммония,
т.к. NH_4^+ - очень слабая кислота

Проп. 11. Кисл.-осн. гидролиз солей аммония.

1. Декомпозиционный метод (Клемана)



2. Агрегативный метод (Метод замещения)



Пр. 1. Бисса

Комплексные соединения
и их использование
в анализе.

Комплекс - хим. соединение, состоящее из центр. частицы (комплексообразователя) которое связано с другой или несколькими ионами, молекулами (лигандами)

Чем лиганд, отдающий комплекс -
— комплексообразователем или центр.
атом (ч. а.) — имена вакансии

ч. а. характеризует координационный ^{орбитали} ионом (ч. я.)

N - вакансия. — (природа) ч. я.

n - характеристика. (природа ч. я., лиганд, лиганд - способ связывания с комплексообразователем наравне.

K. я = 2. $[Ag(NH_3)_2]^+$ — лиганд

4 $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ — лиганд

6 $[Ni(NH_3)_6]^{3+}$ — лиганд

Называются ~~характеризующими~~ гомолигандами.

Пр. 2. Аммиакоситы - ионы связанные с ним, которых могут давать предоставляемые лиганды для связи с ионами.

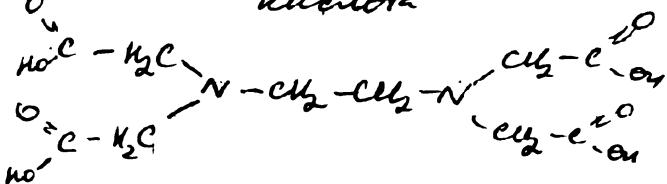
Монодентатные: NH_3 , H_2O , Cl^-

ди - : оксалат, диметиламинокисл.



наме - ЭФУ (6).

аммиакалий гидроокись и
кислота



Проф. 3

Комплексные соединения $[\text{M}_n]^{z+}$

Функции:

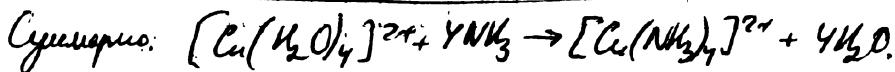
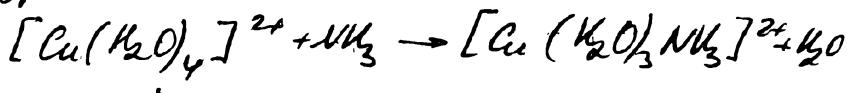
- сложного состава
- координация
- имеют диссоциацию
- сохранение свойств отдельных в р-ре
и в ф. кристаллах
- способны к селектив. существованию
форм, входящих в состав комплекса.

Классификация К.С.

- 1) монодентат. $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- 2) полидентат. $\xrightarrow{\text{коо-}} [\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$
 $\xrightarrow{\text{редро-}} [\text{Cr}_3\text{FeO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6]^{4+}$
- 3) однородномолекулы: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- 4) смешаномолекулы: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$
- 5) вынужденные: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ек

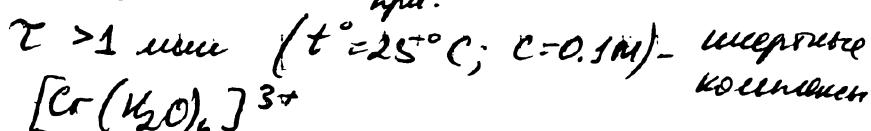
6) винчесоредитие: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Задача 4.



Оценка реации.

τ - время замедления полусиг раст-ия
во врем. координатной сфере констант
ионной пары:

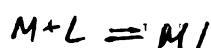


$\tau < 1$ мин - лавинное.

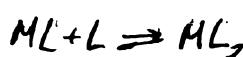
Чтобы, кинетическая уст-ва - ск-м
области низкоград.

Задача 5.

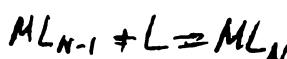
Би/гипоиницеская
устойчивость K_p .



$$K_1 = \frac{a_{\text{ML}}}{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{L}}}$$



$$K_2 = \frac{a_{\text{ML}_2}}{a_{\text{ML}} \cdot a_{\text{L}}}$$



$$K_N = \frac{a_{\text{ML}_N}}{a_{\text{ML}_{N-1}} \cdot a_{\text{L}}}$$

K_1, K_2, K_3, \dots

K_N - определяет
конц-рь
устойчивости.

$$M + 2L = ML_2 \quad \beta_2 = \frac{c_{ML_2}}{c_M \cdot c_L^2} = K_2 \cdot K_1 \text{ - константа}$$

суммарно:

$$M + N L \rightleftharpoons M L_N \quad \beta_N = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$$

$$\beta_N = \frac{c_{ML_N}}{c_M \cdot c_L^n}$$

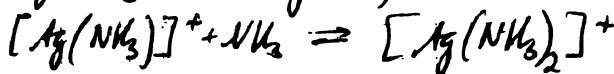
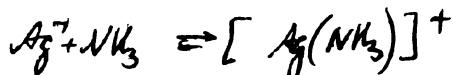
$$\beta_1 = K_1$$

$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N$ - означают константы образования.

Пр. 6.

дисперсия газов:

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{c_M} \quad \alpha_0 \quad \frac{[M]}{c_M}$$



$$C_{Ag} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)]^+ + [Ag(NH_3)_2]^+$$

$$\beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)]^+}{[Ag^+][NH_3]} \quad \beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

$$\alpha_0 = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}} = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2}$$

$$\alpha_{Ag(NH_3)_2} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{C_{Ag}} = \frac{\beta_2[NH_3]^2}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2} = \beta_2[NH_3]^2 \cdot \alpha_0$$

$$\alpha_n = \frac{[ML_n]}{c_M} = \beta_n [L]^n \alpha_0, \text{ т.е.}$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \dots + \beta_n[L]^n}$$

Пр. 1.

Органические реагенты
соединения, содержащие ФАТ

ФАТ⁻ - групп, обесцвечивающие биологические
с определенным количеством с
однородизированного анионом

-COOH -SO₃H -NH₂; -NH-;
карбоксилат, сульфо-, амине;

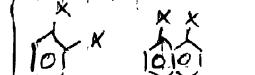
-N=N- =N-OH =C=S
аго окислите иод



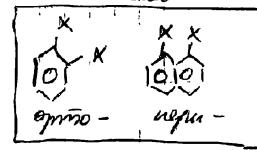
мето-



нитро-



сульфо- иодо-



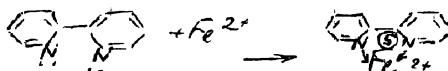
сульфо- иодо-

Реакционные способности орг. реагентов
определение

- 1) природой гетероатома аниона
- 2) временно ионизируемость в молекуле
- 3) спиритоскопии сульфоксидов. { пропионат.
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{O}^-$, 8-Ок.,
8м. §.

Пр. 2. Хелаты -

- К.С. с врем. соединениями, образование
полигидратных лигандов.



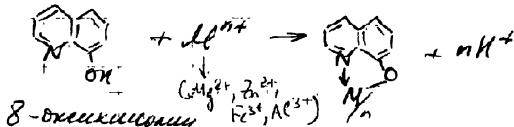
4, 5-диамино-



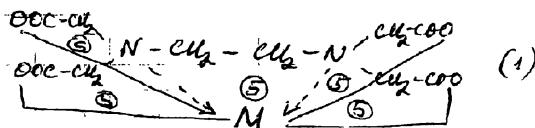
5, 6-диамино-имин.

Комплексообразование КС при вытеснении
5,6-диметоксибензойных групп (из. гидрол.)

Внедрение комплекса соединения - хелаты,
взаимодействие с катионами H^+



Хелатообразующий агент — побочное гидролизное
комплексов с образованием гидратированного
ионного (хелат, ионные группы)



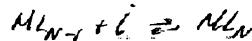
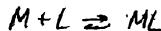
$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \lg \beta_4 = 12,03$$

$$[\text{CuL}]^{2-} = \lg \beta = 18,80$$

$$\Delta \lg \beta = \lg \beta - \lg \beta_{\text{ненеогр.}}$$

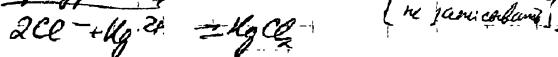
$$\Delta \lg \beta = \lg \beta_{\text{ненеогр.}} - \lg \beta_{\text{огр.}}$$

Прим. 3. Хелатообразующий



- предование
1. Солево-кислотный
 2. Половой протекания
 3. Весовая скорость
 4. Водоемкость фильтрования КТВ.

I. Чернуринизация



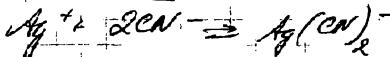
Быстро. соли ртути (II)

Определение: Cl^- , Br^- ; SCN^- , CN^-

Изоградиент: гидроокиськальций

Недостатки: соли серебра AgCl

II. Чиринализация



Быстро: KCN

Определение: Ag^{+} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Z}$, Ag^{+} , N_3^-

Недостатки: соли серебра KCN

Прогр. 4. Комплексообразование

(хелатообразование)

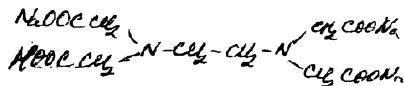
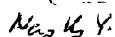
Северусов, 1915

Комплексон - аминокислотное к-во, способствующее связыванию катионов

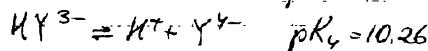
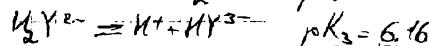
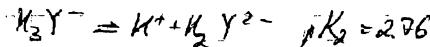
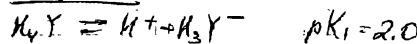
Комплекс I (HgY) $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ - бирюзовый
изоградиентный

Комплекс II (AgY) $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ - синий
 HgY { Θ - мета. рефл. в AgY }

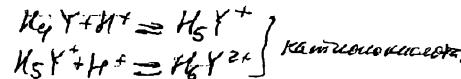
Комплекс III
(ЭДТА)



ЭДТА, ЭДТА

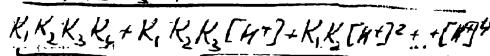


стадия 2

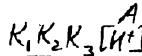


Ионизация

$\alpha_{Y^{4-}}$



$\alpha_{H_3 Y^{2-}}$

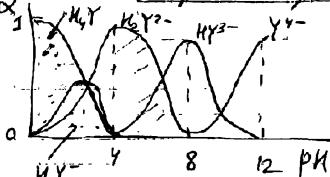


$\alpha_{H Y^{3-}}$



стадия 6.

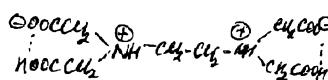
Зависимость распределения



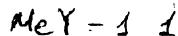
увеличение:

{ координаты
максимумов }.

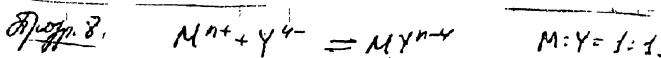
K₄Y



Прим. 7. — нефтепромысловый - агр. - 2.
с комплексом M_2 ~~Fe²⁺~~.



Баро 5-релаксация
рентген — Fe^{3+} Cr^{3+}
(радикальное)
магн. — Ni^{2+}
(радикальное)
 Ca^{2+}, Mg^{2+}
(радикальное).



$$\beta^T = \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \cdot \alpha_Y}$$

$$\beta^K = \frac{[MY]}{[M] [Y]}$$

$$\beta^x = \frac{[MY]}{C_M \cdot C_Y}$$

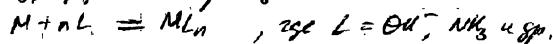
$$\beta^K = f(T, P, \mu) \quad \beta^x = f(T, P, \mu, \alpha)$$

$$\alpha_M = C_M \cdot \alpha_0 \quad \alpha_Y = C_Y \cdot \alpha_0 \cdot \gamma_Y$$

$$\boxed{\beta^x = \beta^K \cdot \alpha_0 \cdot \gamma_Y \approx \beta^K \cdot \alpha_0 \cdot \gamma_Y}$$

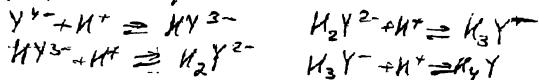
Числовые константы для $\beta^x \geq 10^8$.

i) Конкурирующие реакции по M :



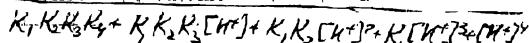
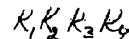
$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1 [L]^x + \dots + \beta_n [L]^x}$$

2) Равновесные реакции со Y



{ можно не писать.

α_{YH}



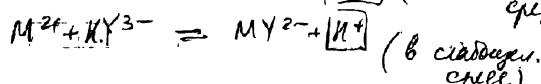
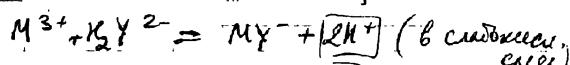
{ это дает нам надо считать вспомог.

8) п. 9.

Влияние кислотности на f38

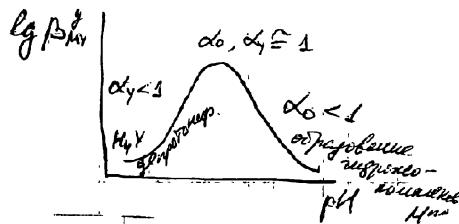
pH	$\alpha_Y (\alpha_0 = 1)$	$B_{M_2 Y^{2-}}$	
6.0	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	{ можно написать но не
10.0	0.35	$1.6 \cdot 10^8$	{ можно. но не написать но

Продукт	коэффициент	$\log B_T$	pH окт.
Fe^{3+}	FeY^{2-}	25,1	1-3
Zn^{2+}	ZnY^{2-}	16,5	5-6
Ca^{2+}	CaY^{2-}	10,7	10-12 { отриц. Bкв.}



Для поддержания pH в комплексообразующем
ионогенном буферном растворе.

Задача 10.



Задача 11.

Кривая комплексообразования
металлов

координаты: $pM = f(T, V, \gamma)$, $M + Y = MY$

Вывесение pM .

$$1) \text{ по } \underline{\text{нормальной концентрации}} \quad pM = -\frac{C_y C_0}{\alpha_0} \quad \text{при } \alpha_0 = 1$$

$$2) \text{ по } \bar{m}. \bar{z} \quad \text{если } \alpha_0 = 1 \text{ и } \beta_{MY} \gg 10^8 \Rightarrow [M] = \frac{C_0 - C_y K_f}{V_0 + V_f}$$

$$3) \text{ по } \bar{m}. \bar{z} \quad [M] = C_y \quad [MY] = C_0$$

$$\beta_M^Y = \frac{[MY]}{[M]C_y} = \frac{C_0}{[M]^2} \Rightarrow [M] = \sqrt{\frac{C_0}{\beta_M^Y}}$$

$$4) \text{ по } \bar{m}. \bar{z} \quad [MY] = C_0$$

$$[M] = \frac{[MY]}{\beta_M^Y C_y} = \frac{C_0}{\beta_M^Y \cdot C_y}$$

pM не является $\bar{m}. \bar{z}$, заблуждение
в $\bar{m}. \bar{z}$ и далее

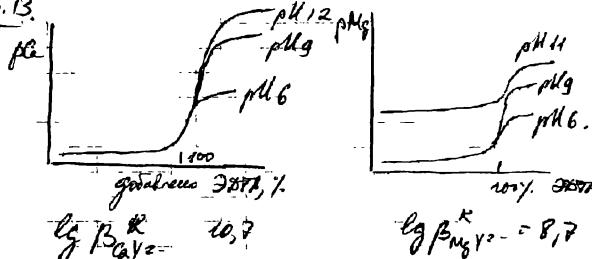
NB если $\alpha_0 \neq 1$ то $[M] = C_0 \cdot d$.

Фиг. 12. спектр, близкий к бензину
среды в координатах

1) C_M

3) $\beta_{M^+} \rightarrow \text{do, d}_y$ (рН спектр, кон-кин
ко-комплексорагионных реагентов,
константы конъюгир. реакции, K^a, β_M)

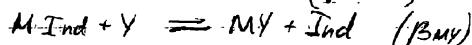
Фиг. 13.



Фиг. 14.

Изучение КТР.

исследование изучение



опт. 1 опт. 2 опт. 2

представлять в координатах:

$$\beta_{MInd} \geq 10^4$$

$$M : Ind = 1 : 1$$

$$C_{Ind} : C_M \leq 10^{-2}$$

$$\beta_{MY} / \beta_{MInd} \geq 10^4$$

- количество $MInd$ - недостаточное

- в рефлексах - конгруэнтны

Пример: Эритроциты германа T ($H_2\text{Ind}$)

$H_2\text{Ind}^-$	$H\text{Ind}^{2-}$	Ind^{3-}	$M\text{Ind}^-$
pH (0-6)	(7-11)	(12-13)	- бурово-красные
красные	бурые	серые	

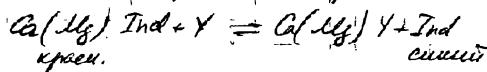
Задача 15. Определение Ca^{2+} и Mg^{2+}

1. pH 9,0-9,5. (алюминатный щелочь $\text{Na}_3\text{Al}_5\text{O}_10\text{Cl}_3$)

Ионизированы соли $\text{Ca} + \text{Mg}$, н.к.

$$\text{в этом условии } \beta_{\text{Ca}}^Y = \beta_{\text{Mg}}^Y$$

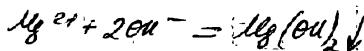
Измеряют: эритроциты германа T



красн. бурые

$$V_1 = \text{Ca}, \text{Mg}$$

2. pH=12. (NaOH).



Ионизированы Ca

Измеряют: мурексид



желтый

серебристо-фиолетовый

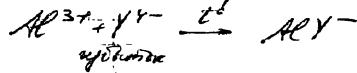
$$V_2 \rightarrow \text{Ca}.$$

$$V_3 = V_1 - V_2 \rightarrow \text{Mg}.$$

Задача 16. Сорбция тяжеловодных

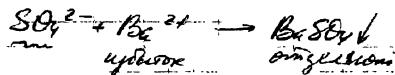
1. Флокуляционное

2. Одродное ~~истек~~, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
испержение алюминия

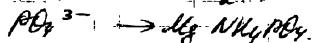


→ Омывание соли, р. прош.

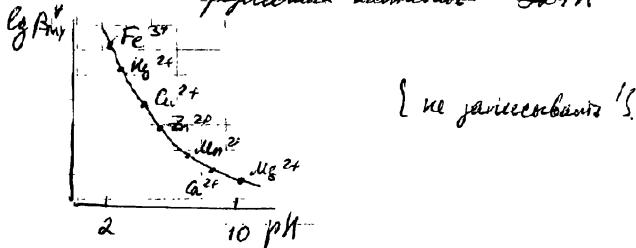
3. Коагуляционное тяжеловодные:
 Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+}
определение алюминия.



← Омывание 287A

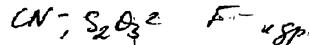


Задача 17. Алюминиевое залегание pH,
исходящее из тяжеловодных
рельефных наименований 287A



Прпр. 18. Способы получения селективных
онтогенезов.

1. Ремоделирование кислотно-щелочного фона.
2. Использование маскирующих веществ.



3. Осаждение малореакт. соединений
 OH^-, ClO_4^{2-}, S^{2-} в гр.

4. Кинетическое маскирование:

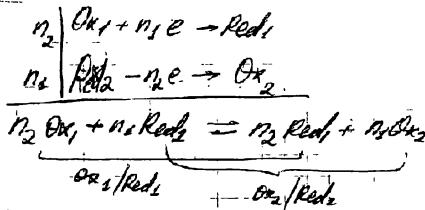
ионный
автоматический: $Al, Ni, Cr(III)$
в отрицательном $Fe^{3+}, Co^{3+}, Cu^{2+}$

Прпр. 19. Достижения колимексологии.

- 1) Вторичное удаление колимексантов.
- 2) Создание колимексант-1:1 реагентов одностадийных.
- 3) Колимексант-короткое растворение в боре.
- 4) β_{Hg}^+ забрасывание от pH \rightarrow нейтрализация и уборка.
- 5) Адсорбент (ЭДТА) - первоначальный сорбционный.

Тема: Окислительно-восстановительные
процессы.

Задача 1.

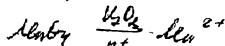
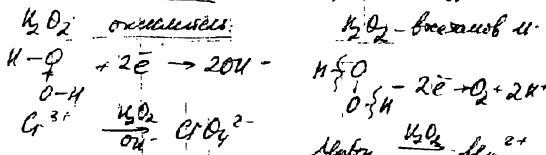


Соединение Red-Ox нейтр.

Оксиды азота (III) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Ti_2O_5)

Восстановители гидор (H₂, метан, Fe^{3+} ,
H₂S, H₂O₂ восстановл. е).

Red-Ox - автоматическое бензин H₂O₂, KMnO_4 и тп.



Задача 2. Мера окисл.-восст. способности -
—нестабильность кол-во электронов
разд., неоднозначн. где изменение
окислительно-восст. свойств у восстановителей
в единую молекулу

Органическое вещество

$$\Delta E = E_1 - E_2 \quad (\text{ЭДС})$$

Использование энергии.

Лиц в ходе самопроизвольного процесса
хим. превращ., приводящее к возникновению
шара (исчезнов. эн. энтропии) \rightarrow то же
запасающейся при этом

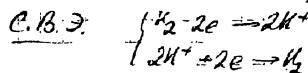
электрич. энергия — \rightarrow химическая энергия

Обратная Red-Ox полупрекурсор — такое, которое
использует излучение либо в форме, либо в
виде запасающейся энергии субстанции полупрекурсора

Пример

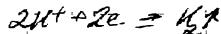
Приобретение и отдача энергии

1. На шаге зонирования обратимая реакция
2. Поглощает излучение
3. Зонирует энергию излучения,
высвобождая ее полупрекурсору



Численно приведено, что при зон. = 1 а. е.,
 $\Delta H^\circ = 1 \text{ ккал}$ и при этом генерируется
энергия C. B. Э. = 0.

Пример 4. Синтез. Вторичный энергия:



$$E_{2H^+/H_2}^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^{std}} = 0,058 \lg \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^{std}}$$

R - газовая постоянная $8,31 \text{Дж/Кмоль}$

T - температура, К

F - число Фарadays

n - число е

P - парциальное давление

$$P_{H_2} = 1 \text{ атм}, P_{H_2}^{std} = 1 \text{ атм} \Rightarrow E_{2H^+/H_2}^{\circ} = 0$$

Если $A_{H^+} \neq 1$, то, что же E_{2H^+/H_2}° можно
выразить через константу Фарadays (F)?

Задача. $E_{2H^+/H_2}^{\circ} = 0,10 \text{ В}$

Какова константа Фарadays?

$$-0,10 = 0,058 \lg A_{H^+}$$

$$\downarrow \lg A_{H^+} = 1,69$$

$$\downarrow A_{H^+} = 10^2 \text{ Моль/л}$$

Задача 5. E° - потенциал, δ - потенциал поляризации.

E° и δ - изменение потенциала
внешнего поля при изменении концентрации

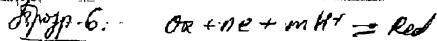
$$\text{или С.В.Д. } (A_{ox} = A_{red} = 1 \text{ моль})$$

$$A_{H^+} = 1 \text{ моль})$$

$$E^{\circ} = f(T, P)$$

Задача. - Сравнительное значение оценки
также реальной восстановления восстановленной
металлы приблизительно сопоставлено

отрицательное ΔE° то ненесящий признак
будет $E^\circ_{\text{ок/ред}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{ред}}} \alpha_{H^+}^{m'}$



$$E = E^\circ_{\text{ок/ред}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{ред}}} \alpha_{H^+}^{m'}$$

E - полуавтоматический ненесящий, барометр. не учитывал.

$E^\circ_{\text{ок/ред}}$ - константный, ненесящий Киппера.

$$\frac{RT}{nF} \ln \rightarrow \frac{0,058}{n} \text{ Вг}$$

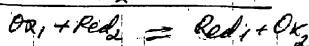
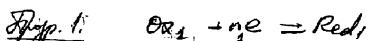
20°C	25°C	30°C
0,058	0,059	0,060

$$E = E^\circ_{\text{ок/ред}} + \frac{0,058}{n} \text{ Вг} \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{ред}}} \alpha_{H^+}^{m'}$$

Задача 7. Многоразличие red-ок - реакции

- 1) Все реакции с $\Delta E^\circ > 0$ - окислительные
- 2) Степень с обильностью E° является окислительной силой реакции с некоторым E° .
- 3) В red-ок направление $\frac{\partial E^\circ}{\partial c}$ определяется температурой, так как с ростом температуры E° уменьшается.

- + Fe^{2+} / Mn^{2+} окисл.
окисл. способом. более
стабилен
- 4) Если в системе имеются несколько окислителей или восстановителей, то сильнейший окислитель будет, а сильнейший восстановитель будет.
 - 5) Ряд окислительных свойств $\Delta E^\circ > 0$
окислительных свойств, если $\Delta E^\circ > 0,25$



$$E_1 = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ} + \frac{0,058}{n_1} \lg \frac{\text{Ox}_1}{\text{Red}_1}$$

$$E_2 = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ} + \frac{0,058}{n_2} \lg \frac{\text{Ox}_2}{\text{Red}_2}$$

$$K^r = \frac{\text{Red}_1 \cdot \text{Ox}_2}{\text{Ox}_1 \cdot \text{Red}_2}$$

Знак плюсминус $E_1 = E_2$

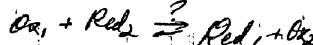
$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ} + E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ} = \frac{0,058}{n} \lg \frac{\text{Ox}_2 \cdot \text{Red}_1}{\text{Ox}_1 \cdot \text{Red}_2}$$

$$\text{Этап 2. } \lg K^r = \frac{(E_1^{\circ} - E_2^{\circ})}{0,058} n$$

Пример:

$$1) n_1=2 \quad n_2=4 \Rightarrow n=4 \quad \begin{matrix} e^{-\text{раб}} \\ n=n_1 \cdot n_2 \end{matrix}$$

$$2) n_1=2 \quad n_2=5 \quad n=10$$



$$\text{если } E_1^{\circ} - E_2^{\circ} > 0 \Rightarrow K^r > 1$$

значит угол между линиями

Этап 3. к реальным условиям:



$$E = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\text{Ox}}{\text{Red}}$$

если \rightarrow в реал.

$$E = E_{\text{окред}}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{ок}}}{\alpha_{\text{ред}}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{ок}}}{\alpha_{\text{ред}}} +$$

E° - реальная (исправлена) норицкая

$$E^{\circ} = f(T, P, \mu, \alpha_{\text{ок}}, \alpha_{\text{ред}}) + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{ок}}}{\alpha_{\text{ред}}} +$$

| норицкая схема, когда $\alpha_{\text{ок}} = \alpha_{\text{ред}} = 1M$.

отметка, вычисленная из норицких.

1. Концентрации окиси, и водород. Якорь

2. температура

3. концентрац. газов

4. численность

$$\left| \lg K^y \quad \frac{(E_1^{\circ} - E_2^{\circ})_n}{0,058} \right|$$

Чт. 4:

Выявление конкурирующих реакций.

$\alpha_{\text{ок}} + n\text{O}_2 = \text{Red}$ (основная реакция)

$$E = E_{\text{окред}}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{ок}}}{\alpha_{\text{ред}}} < -$$

1) конкурирующее комплексообразование

$$\text{OK} + mL \Rightarrow \text{OKL}_m$$

$$\beta_m^{\text{ок}} \cdot [\text{OKL}_m] \rightarrow \alpha_{\text{ок}} = \frac{[\text{OKL}_m]}{\alpha_{\text{ок}} \cdot \alpha_L^m} \text{ норицкая}$$

$$\downarrow E = E_{\text{окред}}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{\beta_m^{\text{ок}}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{\alpha_L^m} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{OKL}_m]}{\alpha_{\text{ред}}}$$

$E_{\text{окред}, L}$, ок. нор-1 и обр. нагр.

E° - реальная норицкая

2) конкурирующее окисление



$$\eta_{P^+} = \alpha_{Ox} \cdot \alpha_A \rightarrow \alpha_{Ox} = \frac{\eta_{P^+}}{\alpha_A}$$

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \eta_{P^+} - \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{\alpha_A} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{1}{\alpha_{Ox}}$$

$E_{Ox/A/Red}$, A - синт. норемин подчиняется

E^{or} - реальный потенциал

$$E^{or} = f(T, P, \mu, K) \frac{\alpha_{Ox}(\alpha_{Red})}{\alpha(A, A)} \frac{\beta_m}{\eta_P}$$

Прим 5: 3) $Ox + ne + m H_2O^+ \rightleftharpoons Red$

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}} + \alpha_m^{mH_2O^+}$$

$$E^{or} = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \alpha_m^{mH_2O^+} = E_{Ox/Red}^{\circ} - \frac{0,058}{n} \mu_m^{mH_2O^+}$$



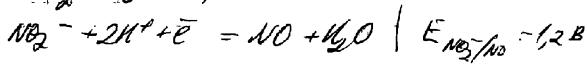
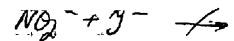
$$E = E_{C_{207}^{2-}/2C^{3+}}^{\circ} + \frac{0,058}{6} \lg \frac{\alpha_{C_{207}^{2-}}}{\alpha_{C^{3+}}} \cdot \alpha_m^{14H^+} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E^{or} = E_{C_{207}^{2-}/2C^{3+}}^{\circ} - \frac{0,058 \cdot 14}{6} \mu_m^{14H^+}$$

Прим. 6. Задача

(Для восстановления крови, гасит
неполезный E^{or})

При каком значении pH ионов NH_3 и Y^-
может соединяться с Fe^{2+} (гемоглобином)?
(т.е. $K \leq 1$)



$$E = E_{NO_2/NO}^\circ + 0,058 \lg \frac{a_{NO_2^-}}{a_{NO}} \cdot a_{H^+}^2$$

$$\begin{aligned} E^\circ &= E_{NO_2/NO}^\circ + 0,058 \lg a_{H^+}^2 = \\ &= 1,2 - 0,058 \cdot 2 \text{ pH.} \end{aligned}$$



$$E = E_{I_2/I^-}^\circ + 0,058 \lg \frac{a_{I^-}}{a_{I_2}} \quad E_{I_2/I^-}^\circ = 0,548$$

$E_{\text{cell}} = E - 0$ ($\Delta E < 0$) — неравновесные
но близкие к равновесию
концентрации NO_2^- и I^-

$$0,54 = 1,2 - 0,058 \cdot 2 \text{ pH} \quad \rightarrow [pH = 5,69]$$

Задача 7.

Задача:

Бореевский K^+ подавляет концентрацию Cu^{2+} .

$$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+ \quad E_{Cu^{2+}/Cu^+}^\circ = 0,168 \quad \left\{ \begin{array}{l} I_2 \text{ тоже} \\ \text{исчезает,} \\ \text{также } Cu^{2+}. \end{array} \right.$$

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^- \quad E_{I_2/I^-}^\circ = 0,548 \quad \text{также,}$$

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI + I_2$$

$$\begin{aligned} E_{Cu^{2+}/Cu^+}^\circ + 0,058 \lg \frac{1}{n} &= 0,16 + 0,058 \lg \frac{1}{2 \cdot 10^{-12}} = 0,878 \\ E_{Cu^{2+}/Cu^+}^\circ &= 0,878 \end{aligned}$$

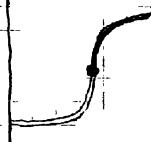
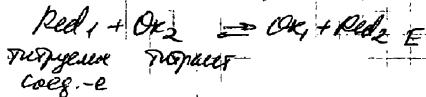
$$\lg K^\circ = (E_{Cu^{2+}/Cu^+}^\circ - E_{I_2/I^-}^\circ) \cdot 2 \approx 10.$$

$$K^\circ \approx 10^{10}$$

Проф. 8 Применение Red-Ox реакций
в титриметрии

K₂Cr₂O₇ — первичный реагент, K₂C₂O₄ — вторичный реагент
 Fe₂ (ноги) — изоморфные
 изоморфные { первичные
 ванадиевые.

Проф. 9. Измерение напряж. —
 потенциометрическим.



измеряют титруемый объем
 реагир., химический конгр.
 находясь в равновесии концентраций

Задача 1. — потенциал определяют концентрации
 титруемого вещества

$$E_1 = E_1^{\circ} - \frac{0.058}{n_1} \lg [\text{Ox}_1]$$

Задача 2. — потенциал определяют Red-Ox-нр.
 концентрации

$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0.058}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

Возможность, направление, значение ошибки
 в Red-Ox реакции определяется
 чистотой потенциалов (ΔE)
 реагирующих реаг.

Пр. 10. Кривые потенциалов
Fe80₄ раствором K₂C₂O₄
(M=0 E_{Hg}=1 моль/л)

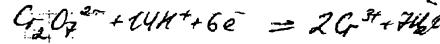
τ	Состав $p\text{-pa}$	Формы	E, V
0	Fe80 ₄ K ₂ C ₂ O ₄	$C Fe^{3+} \leq n \cdot 10^{-6} M$ не растворим одисперсия $E_{ca}, O_2/Fe^{2+}$	
0,5	Fe80 ₄ Fe ₂ (SO ₄) ₃ Cr ³⁺ K ₂ C ₂ O ₄	$E = E_1^{\circ} + \frac{0,058}{n_1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ Q ₂ R. $= 0,027 + 0,058 \lg \frac{0,5}{0,5}$	
0,99	—	$E = E_1^{\circ} + \frac{0,058}{n_1} \lg \frac{2}{1}$ 0,83 90% Cr ₂ O ₇ осадок ногтиевые окатки	0,89
1,0	6 m. a.	$E = n_1 E_1^{\circ} + n_2 E_2^{\circ}$ 1,25 $n_1 + n_2$	

$$n_1 E_{7,2} - n_1 E_1^{\circ} + 0,058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$n_2 E_{4,9} - n_2 E_2^{\circ} + 0,058 \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

$$\downarrow E_{7,2} - n_1 E_1^{\circ} + n_2 E_2^{\circ} - \frac{n_1 + n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{осадк.} \\ Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \end{array} \right\} E = E_1^{\circ} + 0,058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$



$$E_{7,2} - E_1^{\circ} + 0,058 \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Fe^{3+}]} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[H^+]}{[H_2O]}$$

1,1	Fe ₂ (SO ₄) ₂ K ₂ C ₂ O ₄	$E = E_2^{\circ} + \frac{0,058}{n_2} \lg (1 - \frac{1}{n_2})$ $E = E_{Cr_2O_7^{2-}}^{\circ} + \frac{0,058}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Fe^{3+}]} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[H^+]}{[H_2O]}$ 1,25
-----	---	--

Проп. 10 А

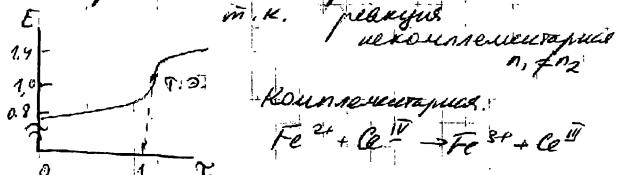
Способы изучения:

6 методов. Используются в т.ч. одним из возможных путей или реагентом отсутствует

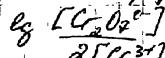
Ecm. O₂/O₂ 0₂/Red₁ O₂/Red₂ 0₂/Fe²⁺

Проп. 11. Изменение приводимое
Fe₂O₃ при дыхании бактерий

1. Кривая исчезнования относительно т.д.



2. Кривые забора от разбавления, т.к.:



также разведение не влияет на вид кривой дыхания (если окислять, то в т.к. кислородом и этим забирать)

3. Стороны упр. и Некоторые подтверждают выше

обратимый пары: Fe^{3+}/Fe^{2+} ; $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ —

4. В начальном присутствии кислорода подтверждается пары.

Кривые Red-O₂ измеряются E и

вспомогательной, т.к. обратно к Ecm.

Проп. 12. факторы, влияющие на вид кривой

— т.е. все, что и где $E = E - f(T, P, \mu, K^{\circ}, [I], pH)$

$\eta \Delta E^{\circ}$ т. т. же можно п. тем более

- 2) Тендерзаж: $\frac{RT}{F} \ln$
 3) конц. соли
 4) протекание конкурирующих реакций.
 5) pH

$$\Delta E^{\circ} > E^{\circ} > 0,2 B$$



6) присут. $HClO_4$: $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}$ - неизвестно
 7) μ

6) присут. K_3PO_4 : $[Fe(K_3PO_4)]^-$
 $\beta_4 = 1,4 \cdot 10^3$

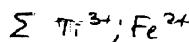
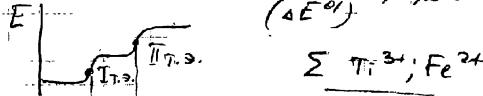
$E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^{\circ}$ - неизвестно,
 6) присут. HF $\rightarrow [FeF_5]^{2-}$ ΔE° - неизвестно.

$$\beta_5 = 1,3 \cdot 10^{16}$$

ΔE° - неизвестно

Прим. 13. определение смесей

$$\text{для } n=1. \quad \Delta E^{\circ} > 0,2 B$$



$V_{\text{титр.}}$ титратор - K MnO₄.

$$E^{\circ}_{Ti^{2+}/Ti^{3+}} = 0,1 B.$$

$$E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,22 B.$$

$$E^{\circ}_{K_3PO_4/Fe^{2+}} = 1,5 B.$$

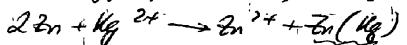
Прим. 14. Равновесие в химических реакциях

составом: $NaBiO_3, PbO_2, (NH_4)_2S_2O_8, N_2O_2,$

O_2, Br_2
вещества- Zn, Al, Cd, Ag

Редуктор: редуктор Баллана AgCl/Ag^+

- серебристый
рекуратор диссоциирует, диссоциацию:



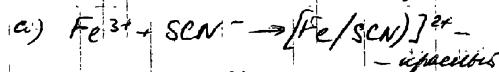
алкогольные
спирты

1) колонки с гравирами вспомогательные

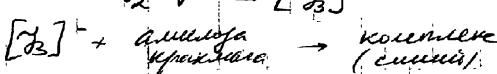
Прпр. 15) Проверка КТТ:

1) KilnO_4 бутиликатарное
изображение

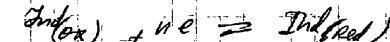
2) анионорадикальные изображения.



3) крахмал $\rightarrow \gamma_2$
 $\gamma_2 + \gamma^- \rightarrow [\gamma_3]^-$



3) Red-ок. изображение



опаска 1 опаска 2

$$E = E^{\circ} \text{Ind} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ind}]_{\text{ок.}}}{[\text{Ind}]_{\text{red}}}$$

$$\frac{1}{10} \text{мин } \frac{10}{1} \rightarrow \Delta E = E^{\circ} \text{Ind} + \frac{0,058}{n}$$

изображение неподвижное
изображение

Диффузия (мин. - 0,46) $E^{\circ} = 0,968$

димедонорадикалов. крас. (крас. \rightarrow 0,46) $E^{\circ} = 1,08$

Проф. 16.

Бихромат-щавель

$K_2Cr_2O_7$ - титратор, первич. стандарт



$$\text{т.к. } K_2Cr_2O_7 \quad \frac{1}{6} \quad \text{Д.М.} \quad \frac{\text{М.М.}}{6}$$

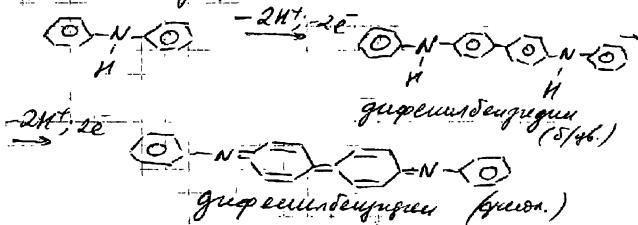
1) прямое滴定ование $Fe(II)$

2) обратное滴定ование:

а) щавель $Fe(II) \rightarrow NO_3^-$, отрицат.,
перекись.

б) щавель $K_2Cr_2O_7$ - окислитель, отрицат.
окислениею соедин.

цианидом дифенилбензидин



$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0,76 \text{ В.} \quad \Delta E = 0,73 - 0,79 \text{ В.}$$

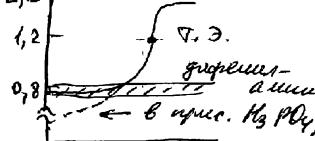
$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В.}$$

$$\Delta E = 0,01 \text{ В.}$$

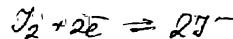
Титрование Fe^{2+} щавелем р-ром $K_2Cr_2O_7$ б

Числительни $E^\circ, \text{В.}$

$K_2Cr_2O_7$!



Задача 17. Используя метод $J_2/2\delta^-$



в прис. ктс K_2S : $J_2 + J \equiv J_3$



$$E_{J_2/2\delta^-}^{\circ} \approx E_{J_3^-/3J^-}^{\circ} = 0,54V$$

исследование: итог, основанный на
исследовании цинка

могено определить $Sn(II)$, K_2S , SO_4^{2-}

недостаток: J_2 - боронется, неизвестен
исследование

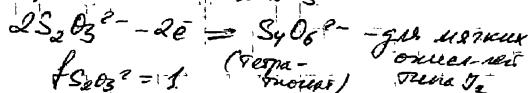
исследование: итог, в ходе J он тоже

сд J_2 , выделяющиеся J
исследование.

Задача 18. Изучение:

Выявите. что-и $K_2Cr_2O_7$; $K_3[Fe(CN)_6]$

Второй, что-и $Na_2S_2O_3$

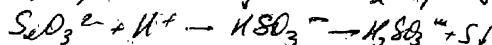


P-p $Na_2S_2O_3$ - исследование.

1) окисление O_2 и высыпка

2) гидратные предиктивные

3) при пополнении O_2 и pH 2,5

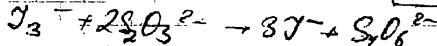
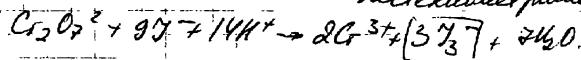
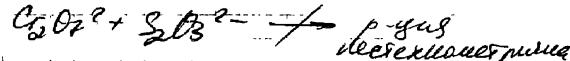


$f_{SeO_3^{2-}} = 1/2$
B-p-p получают Na_2CO_3 ; очистка

Изотиодор - грек. иас.

имеет определенное значение. КМнО₄,
Fe(III), K₂Cr₂O₇, Cu(II).

Прим. 19 Состав. Na₂ S₂O₃ и K₂Cr₂O₇:



(занесено. получение:

$$J_2 + KJ = KJ_3.$$

Прим. 20. Условия изолизирующего
разделения

1) KJ₃ раствор

2) кисл-среда: при pH > 8



3) время 5-10 мин

Формулы: Fe³⁺, Cu²⁺, K₂Cr₂O₇, Cl₂, Br₂,
O₂ + окислители
(метод разложения)

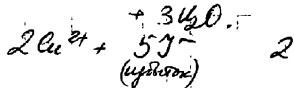
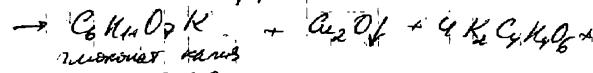
- селективность:



- опт. время - время разделения соединений
(образ. окр-е J₂);
стекло.



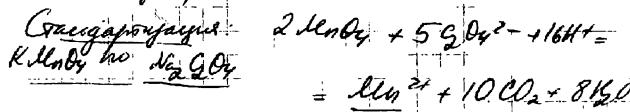
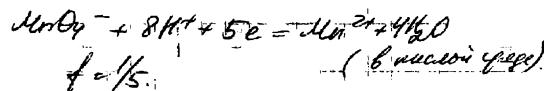
→ онтлекение солей:



Задача 21. Перманганаты.

KMnO₄ — вторич. оксидант, раствор.

избыток окислителя: Na₂S₂O₈, K₂Fe(CN)₆, As₂O₃, Fe



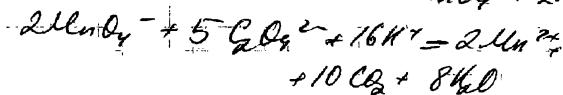
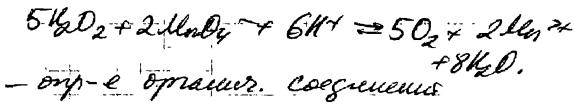
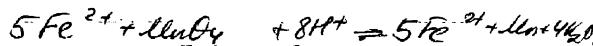
автоматическое, ручное, \uparrow кипячение
протекают при нагревании.

Примеры отложений:

оксалат, кислот, Al_2O_3 , Fe^{2+} , $As(III)$,
— прямое отложение.

обратное отложение: алюминий, кислота,
аммиак, щелочи, Al_2O_3 .

обратное: $Cr + Fe(II)$ щел. \rightarrow осн. $Fe(II)$
щелоче отложается.



Задача 22. Изодиэлектрическое разделение:

$A + C \rightarrow$ изделие

если $A + B \rightarrow$ изделие
первичное изодиэл.
 $A + C$ - диэл.

A - актор B - изодиэл.
 C - акционер

изодиэлектрическое $F \rightarrow \infty$
деление

изодиэлектрическое $F = 0,5 \div 1,3$
сопротивление

Фактор изодиэл.: $F = \frac{\text{макс. изобр-е}}{\text{-- в первичной р-ции}}$

Лекция „Метрологические основы химического анализа“

Фаза 1. Этапы анализа:

1. Рядом с методом анализа
2. Ошибки процесса
3. Продолжение измерения \rightarrow III
4. Погрешности

⑤ Определение результатов измерений

Погрешности измерений D

Классификация погрешностей

I. По способу формирования

a) аномалическ

$$D = \bar{x} - \mu$$

\bar{x} среднее из измеренных значений

μ - истинное значение

(D_i, x_i, μ)

погрешность единичного измерения

b) определительных

$$\text{Задача } \left| \frac{D}{\mu} \right| = \left| \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \right|$$

Прпд. I. До кінця року
впровадження нормативів

1. Всесоюзне

- впровадження по земельним нормативам
рівненським

Доступність в усіх суперечках
також підпорядкована
законодавству.

Могут бути виключені з
заступлення

2. Сургацьке

Харківський земельний фонд
зуперечить з суперечкою

Приєднання земельного фонду

Могут бути виключені по земельним
нормативам земельної економіки.

Земляк речі несподівано змінила
нормативи

Прпд. 3б. Всесоюзне впровадження нормативів

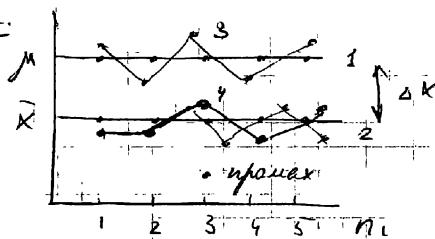
1. земельноземельні

2. земеділческі

3. земельні

4. впровадження нормативів виноградарства

Зад. 3а.



Зад. 4. Определение погрешности измерения

Ошибки измер.

a) в гравиметрии ($\pm 0,2 \text{ м}$)

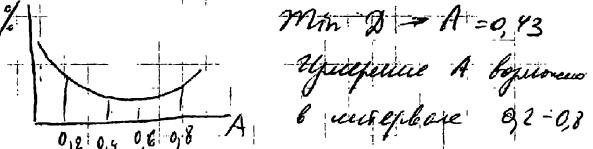
$$\Delta = \frac{0,2 \text{ м}}{20,3 \text{ м}} \cdot 100\% = 0,02\%$$

b) в термометрии ($\pm 0,2 \text{ м}$)

$$\Delta = \frac{0,2 \text{ м}}{20 \text{ м}} \cdot 100\% = 0,2\%$$

c) в синхротронометрии

$$2\% \quad \text{Мин. } \Delta \rightarrow A = 0,43$$



Предел A входит

в интервале 0,2 - 0,8

Соединение погрешек
меняется по постепенно
затухающему закону

Прим. 5.

Как видит исследователя изучаемое?

1. Исследователь - материиальный предмет
2. Изучение предмета -
 - 1) анализом существующих образов
 - 2) изменением состава
 (внедрено-изменено)
 - 3) разрушением предмета
 (однако чтобы)
 - 4) исследование изгавленного
 предмета
 - 5) исследование существующих
 образов

Прим. 6.

Реализуяущий - исследование
существующих, изучаемое в
результате пробегающих материальных
операций в исследовании исходных
образов изучаемое варианты
по изучаемому отдельных стадиях
на основании законов изучаемых
изучаемостей.

Зад. 6а

Суммирование
смесительных изотерм

Формула	Общая изотерма	
	I	II
$u = x + y$	$\Delta u = \Delta x + \Delta y$	$u = \Delta x + \Delta y$
$u = x - y$	$\Delta u = \Delta x - \Delta y$	
$u = x + y$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y}$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y}$
$u = x/y$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} - \frac{\Delta y}{y}$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} - \frac{\Delta y}{y}$

I. Численная сумма смесительных
смесительных изотерм \rightarrow суммарные
изотермы выражаются как алгебраические
выражения.

II. Численно и визуально увидим изотермы
 \rightarrow суммарных изотерм
имеет вид

Зад. 7

Сложение изотерм

Задача Рассчитать смесительную
изотерму при приготовлении 200 мл
0,1000 M раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

14.4 201,012

Дозиметрическая калибровка колбы $\pm 0,5$ ml

1) Курсное значение

$$\frac{B}{V} = \frac{201,217 \cdot 0,1000 \cdot 200}{1000} = 4,02431$$

2) Изменение при вычислении

$$\frac{\Delta B}{B} = \frac{0,0002}{4,0243} \cdot 100\% = 5 \cdot 10^{-3}\%$$

3) Изменение при измерении объема
($200 \pm 0,5$) л

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{0,5}{200} = 0,25\%$$

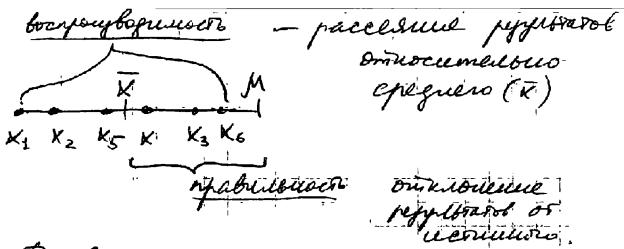
$$4) \frac{\Delta H}{M} = \frac{\Delta B}{B} + \frac{\Delta V}{V} = 5 \cdot 10^{-3} + 2,5 \cdot 10^{-3} = 2,55 \cdot 10^{-3}\%$$

$$5) \Delta M = \frac{0,1 \cdot 0,255}{100\%} \rightarrow 0,00025$$

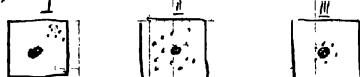
Прим. 8 Систематическое изменение
суммы оценок правильного метода

Правильность соединения штангой и
изменение величины, стоящей между ними $\times 0$
(систематической ошибки - измерения)

Взаимозависимость - между группами и группами
измерений повторных (параллельных)
измерений



Прп. 9



- I руффаты всепронизимы, то издавна
- II руффаты правильны, то издавна.
- III Руффаты правильны
и всепронизимы

Правильность можно определить
адекватной или обратной окраиной

Всепронизимость определяется с помощью
метода математической статистики

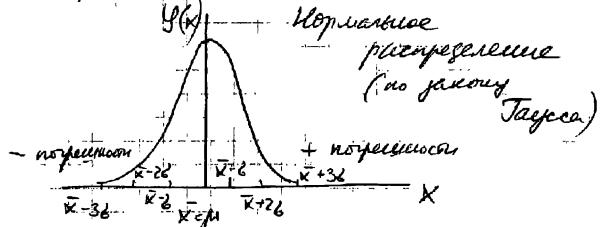
Прп. 10. Окиска стекла
нормализации

Руффаты окиси — окись вен-
тил — с определенным распределением
вероятностей

Нормализация окиси все кратчайшие
руть (от $-\infty$ до $+\infty$)

Погрешность измерения — реальное число „ n “
измерений, которое имеет неизвестное
(однако $3 \sim 7$ измерений)

Если $n > 20$ волнистая сущность \propto звуку —
частотой измерения



X — измерение измерения измерения
 $Y(x)$ вероятность измерения измерения измерения

6. математическое описание генерации измерения

$$6 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

$$n \rightarrow \infty \quad \bar{x} \rightarrow \mu$$

С надежностью 99.7% измерение измерения измерения не входит в $\mu \pm 3\sigma$ — интервал

Свойства карибов

1. измерительные и излучательные измерения — измерения;
2. одинаковые измерения — измерения;
3. изданные вероятности — измерения.

Задача 11. Варианты составлены
 $(n=3-7)$

Определение распределения

Симметрии (t - распределение)

Особенности характеристика варианта
составлены выводы о величине
распределения

1. среднее $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$ ($\bar{x} \rightarrow \mu$
 $\text{при } n \rightarrow \infty$)

2. дисперсия d_i^2 ($x_i - \bar{x}$)

3. дисперсия $V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$ ($V \rightarrow \sigma^2$
 $\text{при } n \rightarrow \infty$)

$n-1 = f$ (число степеней свободы)

$f \rightarrow$ число независимых группенных единиц
 число степеней свободы групп

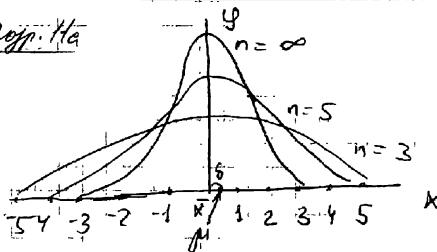
4. стандартное отклонение

$$S = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

5. определение стандартное отклонение

$$S_x = \frac{S}{K}$$

Прим. 11а



Прим. 12. Оценка правильности

$$X - \mu = \pm s$$

Для оценки правильности испытаний
доверительный интервал — интервал, внутри
которого с заданной степенью надежности
находится μ

f — степень надежности, доверительная
вероятность — число регулируемое ч. 100,
помещающее в доверительный интервал (s).

$$S = f(n, p, s) \quad (p = 0,95; 95\%)$$

$$\left[\frac{s}{\sqrt{n}} \cdot t_p \right] \quad X \pm S$$

, формула

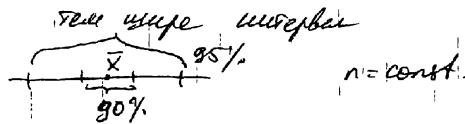
t_p коэффициент Стьюдента — $t_p = f(f, p)$

если добавить n, то не уменьшит
доверительный интервал

если уменьшит
доверительный интервал

$$\frac{1}{n-3} \quad p = \text{const}$$

2) если данные измерения вероятностно



Задача 13. Представление результатов анализа

x_i	\bar{x}	$V_{\text{анал}} \frac{\oplus}{S}$	$(t_{\alpha/2} \cdot S) \frac{\oplus}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} \pm S$	$S_r \frac{\oplus}{\ominus}$
...	$(0,54 \pm 0,01)_r$...

Задача 14. Обнаружение ошибок

(Самодельный метод - Q-критерий)

$$Q = \frac{K_1 - K_2}{W}$$

K_1 самодельный результат

K_2 бланочный и самодельный результат

W - размах выборки

$$W = X_{\text{макс}} - X_{\text{мин}}$$

если $Q_{\text{пред.}} > Q_{\text{крит.}}$ результат отвергается (выбраковывается)

Максимальные значения Q_{max} .

f	P		
$(n-1)$	0,90	0,95 *	0,99
2	0,89	0,94	0,99
3	0,68	0,77	0,89
4	0,56	0,64	0,76
5	0,48	0,56	0,70

Задача 15

Задача: При анализе струи
водоросли содержавшие 1,47% N₂,
получено следующие значения

$$(\%) \quad 1,31 \quad 1,45 \quad (1,66) \quad 1,42 \quad 1,32 \quad 1,30$$

Определить S, S₈, и среднее биение

о вероятностном распределении
нормальности.

1. Определить значение коэффициента

$$Q = \frac{1,66 - 1,45}{1,66 - 1,30} = 0,58$$

$$Q_{\text{зад}} = 0,53 \quad Q_{\text{зад}} > Q_{\text{расч.}}$$

рассматривая 1,66% - пропуск

$$2. \text{ Найдите } X = \frac{1,31 + 1,45 + 1,42 + 1,32 + 1,30}{5} = 1,36$$

3. Найдите S

$$S = \sqrt{\frac{(1,05)^2 + (0,09)^2 + (0,06)^2 + (0,07)^2 + (0,06)^2}{5-1}} = 0,96 \cdot 10^{-2}$$

4. Нахождение S

$$S = \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}} = 2,78 \cdot \frac{6,96 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{5}} = 0,09$$

$$\bar{x} \pm S \quad 3,36 \pm 0,09$$

доверительные границы:

$3,45 \pm 0,27\%$	$\mu = 3,47\%$
-------------------	----------------

Вероятность попадания $Ag / \%$ не попадает

в доверительные границы

Задача 16. Сравнение генералов

(регистранты 2^х категорий)

$$x_1, x_2, \dots, x_{n_x}, \bar{x} \cdot V_x \quad f_x = n_x - 1$$

$$z_1, z_2, \dots, z_{n_z}, \bar{z}, V_z \quad f_z = n_z - 1$$

1 Сравнение генералов
— приступ к боязни

$$F_{\text{генерал}} = \frac{V_x}{V_z} \quad \text{если } V_x > V_z \text{ — } \text{приступ к боязни}$$

Если $F_{\text{генерал}} > F_{\text{макс}}$, то генерал

по боязни сопоставим разницу
и вспомогательного, и x и z
сравнивать нечего.

В машине F-критерий

f_K (зис одинаковой дисперсии)

в горизонтальном ряду

f_Z (зис неодинаковой дисперсии) - в вертикальном

ряду.

Если $F_{\text{эксп.}} \leq F_{\text{крит.}}$

то воспроизведение исходов бывает
равно сравниваемому и в т.ч. установка,
если не удастся рассмотреть
результатов 2^k исходов

Доп. к 17 2. Сравнение \bar{x} и \bar{z}

- t-распределение

V- среднее суженное для дисперсии.

$$V = \frac{f_K V_K + f_Z V_Z}{f_K + f_Z}$$

t критерий

$$t_{\text{крит.}} = \frac{\bar{x} - \bar{z}}{\sqrt{V}} \cdot \sqrt{\frac{n_K \cdot n_Z}{n_K + n_Z}}$$

если $t_{\text{крит.}} > t_{\text{табл}}$

$$(f = f_K + f_Z = n_K + n_Z - 2) \text{ то}$$

расхождение между \bar{x} и \bar{z} значимо, и

Блодории же присоединяется к другой
и этой же совокупности.

Если такие стада то

и их можно обозначить и рассматри-
вать как одну совокупность

Примр 18. Монито ли сплошь вдоль Р-Р

Следуя из 2^х ходу, если при
изменении его конусции получится
результат

Ходы №1 36,80; 36,54 36,81

Ходы №2 36,90 36,95 36,68

?

Примр 19. Основа аланитомицетовой
каплии (под руководством
академика Д.А. Золотова)

Т. 1. Т. 2.

Значение t - кристалл \rightarrow c. 51

Значение Q - кристалл \rightarrow c. 53

Значение F - кристалл \rightarrow c. 55.

Лекция „Методы разделения в аналитической химии“

Проф. 1

Методы разделения в аналитической химии

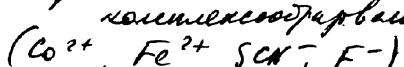
Разделение соотношение концентраций компонентов $\sim 1:1$

Концентрирование — концентрация компонента ряда разделяются.

Разделение (концентрир.) — основано на избирательном выделении по способу в 2 различные фракции

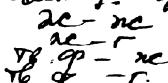
Проф. 3. Способы разделения

1. Численное значение суперпозиции определяемого компонента или присутствия его степеней концентрирования



изменение степени концентрации (Ni^{2+}, Fe^{2+} и т.д. $\xrightarrow{N_i (Ni^{2+})_2}$ соли)

2. Разделение компонентов на основе распределения между 2-мя несмешивающимися жидкостями



Прим. 2. Количественные характеристики разведения

Коодинометрическое расщепление - (D_A)

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{\frac{C_A(I)}{C_B(II)}}{\frac{C_B(I)}{C_A(II)}} \quad \left. \begin{array}{l} \text{номинал} \\ \text{измерение} \end{array} \right\}$$

Фактор разведения - коодинометрическое разведение

$$(\lambda) = \frac{D_A}{D_B} \text{ - численное}$$

1-й каскадного синтет. разведения

2-й каскадного измерения

1. $\lambda \gg 1$, $\lambda \approx 10^3 - 10^5$

2 $D_A \cdot D_B \approx 1$

Прим. 4. Метод разведения

- осаждение

- отгонка

- экстракция

хроматография

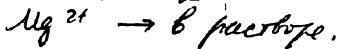
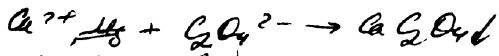
и др.

• Осаждение

$$x \rightarrow x - m \neq$$

Пример:

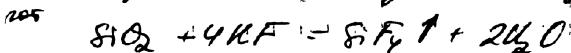
C_A, C_B - в природных объектах:



- Отмывка мв. ф. - раз
 нк. - раз

Пример

При окислении алюминия образ.



Фаз. б.

- дисперсия - (н. - н.)

изложение веществ из водного раствора в органическом растворителе, не смешивающемся с H_2O

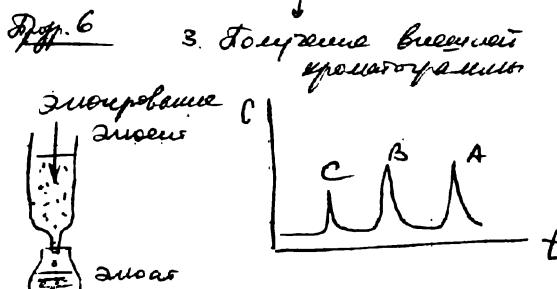
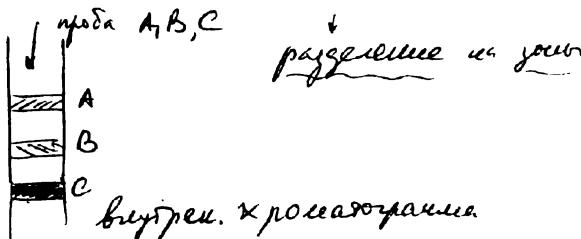
(прим. ионный - T_2 , ионные ассоциаты, кислот $Ni^{+2} + \text{вода}$)

- хроматография метод разделим., однородных и концентрированных вещ-в, основанный на различии их поведения в системе г. 2^х фаз - подвижной и неподвижной

М. Челин - 1803г.

Хроматографический процесс - 1) перемещение подвижной фазы, когда разделяемые компоненты движутся неподвижной

- 2) распределение компонентов между подвижной и неподвижной фазами →



подвижная фаза

жк
(нейтральная)

газ
(нейтральная)

неподвижная фаза

жк
(содовая)

газ
и т. д.
(аскорбик)

анал. крахмалозимов.

хроматогравий пискалью
(диминол, гексосидин)

Крахмалозимические

изоферменты

Кодифицирует сыворотка - R'

$$R' = \frac{n_{\text{погб.}}}{n_{\text{непог.}}} = \frac{t_R'}{t_0(m)}$$

"нога", "небо" - число сочленений б-б в
поглощении и испоглощении групп

Фиг. 7. Коэффициент расщепления - D_A

$$D_A = \frac{C_A(\text{небо})}{C_A(\text{нога})} = \frac{C_A(S)}{C_A(H)}$$

Коэффициент разрешения $\alpha (A, B)$

$$\alpha = \frac{D_A}{D_B} = \frac{k_B}{k_A}$$

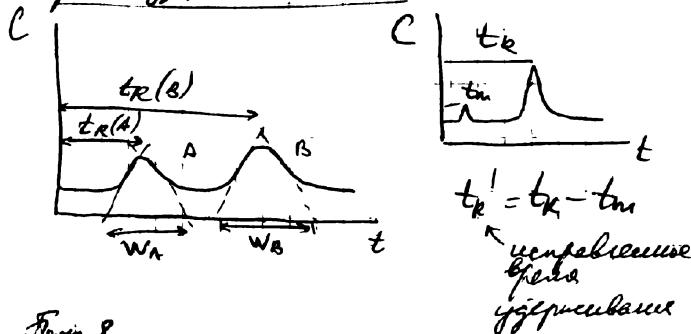
Характеристики микров -

- время уширения (t_R)

- ширина (W)

- форма $\lambda \quad \lambda \quad \lambda$

Время уширения - t_R



$$t_R' = t_R - t_m$$

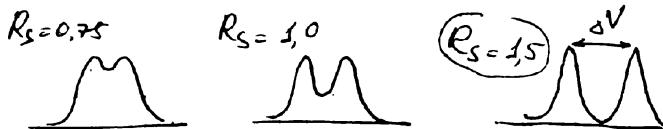
↑
уширение
брока
уширения

Фиг. 8.

Разрешение микров - R_S

$$R_S = \frac{(t_{RM}) - t_R(B) \cdot 2}{W_A + W_B}$$

$$\text{если } W_A \approx W_B, \text{ то: } R_S = \frac{\Delta t_R}{W}$$



$$\Delta V = \Delta D \cdot V_S$$

Задача 9. Хроматографический анализ.
 $t_R, V_R \leftarrow$ прерога б-ва \Rightarrow

качественный анализ.

Для определения используют стационарные отрывы или пикеты б-ва и сравнивают $t_R'(c)$ и $t_R'(x)$

т.пик (для чистых пиков)

С.пик (для разбавленных пиков)

\Rightarrow качественный анализ

Для определения используют метод градуировочного графика.

Демонстрация в хроматографии

А (чист. пик.) \rightarrow динамическое

Б (разбавленный пик.) \rightarrow градуировочный.

В (нога пика) \rightarrow нога пика.

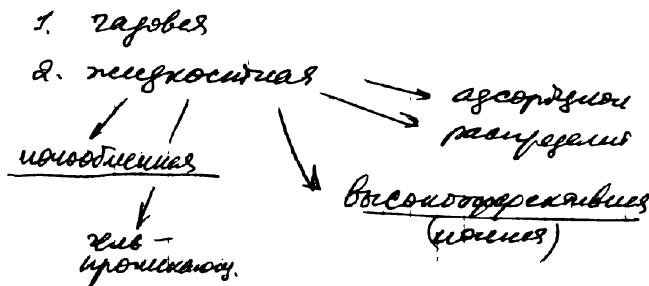
Г (пик) \rightarrow динамический.

Д электропроводность - кондуктометр.

термопроводность калиометр. (засасывающий)

меногидратов солей и его соедин.

Фигура 10. Виды хроматограмм.



Красная карбамидистика
виды хроматограмм

Типы хроматограмм

подвижная фаза → силикагель, стек.

(алом, зелен., белого)

-Si-OH

неподвижная фаза

(термост. силикаг.)

-Si-OH

небольшое в-во

(гидрофобич.,
гидро-адсорбционна)

неподвиж. на

и. неподвиж.

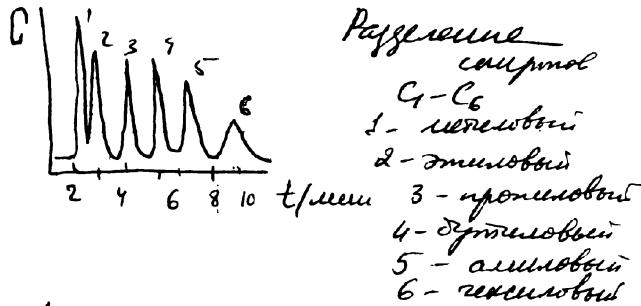
(гидрофильная,
гидрофобич.-на

Анализ органических в-в

и. ферр., гидрокс., гидрофобич.

Проба подается в виде пара

(см. на одноряд.)



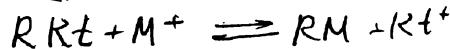
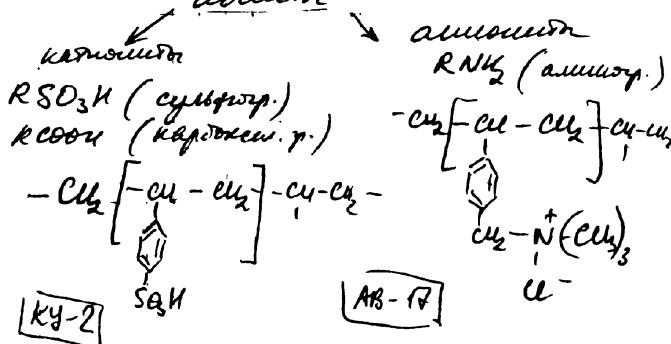
Добр. 11.

Изображение красителя

Ионобийные

Ионобийные (ионы) состоят из
единиц с зарядом того же знака и
знака, находящимися в р-ре

Ионы



$$\alpha = \frac{[RM]}{[M]}$$



Применение полюсного анализа

1. Определение новых зерк от зерка и определение сечений
2. Получение геометрических форм
3. Задавание геометрических сечений

Всего трехмерных паспортов
изготавливается (в ЭМС)

Для ускорения процесса изготавливания проводят под давлением, издавливая высокие сорта пороха

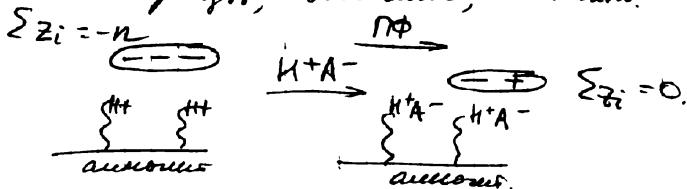
Прпр. 12.

Полюсные и новые

[А.В.И.] Изготавливается в движении, а также

1. Определение

- спирт, фенол, этиленгликоль, кетонов,
- карбоновых к-м, липидов, аминов,
- полисахариды, аминок-т, липиды,
- белков, цук. к-м, ферменты,
- стереоиды, витамины, пигменты.

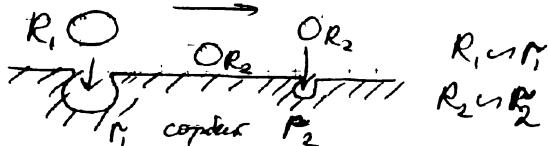


2. Агрегативное разложение белков, аминобелков, витаминов, глюкозидов.
3. Конформация при пр-ве сахаров

4. Изучение процессов метаболизма
5. Очистка крови на гемо-сorbентах.

Гемо-просветляющий хроматография

-белки, белокомбинаты, витамины, липиды и субактивные глюкоза.



Фиг. 13.

Распределительная хроматография

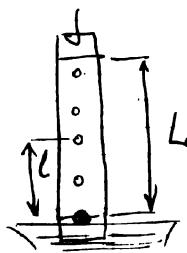
н.ф. - от. раствор (сыворотка)

н.ф. - H_2O адсорбент на актив. угольных

Плоскостная хроматография

Вулканизированная хроматография
(исследование - вулкана)

н.ф.



$$R_f = \frac{l}{L}$$

$R_f = f(T, \text{ состав н.ф., темп. вулкана})$

Хроматография
представляет собой
изменение R_f -номера.

Разделение вулканизации, если

$$R_f > 0,1$$

Двухстадийная хроматография

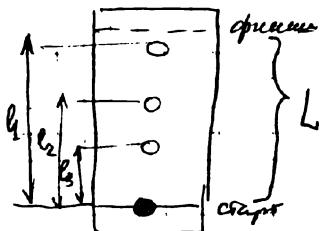
(н.ф. - салициловая кислота; $AgNO_3$ - фильтр, исследуемое вещество помещено слой на склоне пластинки)

ищ А- голову).
 Превращение однородного U_2SO_4 в изотропное
 → отриц. соч. однородности →
 → гидратация ионов угарного газа

Преп. 14 Кристаллоупористое

поглощение ионов анионов

н. ф. смесят дигидро- CaO -пиритом
 производят изомерные
 (328 г. р-р в азоте)



Кристаллоупористая смесь

3x анионок-и.

$$1\text{-й ион } R_{f_1} = \frac{l_1}{L}$$

$$2\text{-й ион } R_{f_2} = \frac{l_2}{L}$$

$$3\text{-й ион } R_{f_3} = \frac{l_3}{L}$$

$$l_x = R_{f_x} \cdot L.$$

Преп. 15 Водопроводное кристаллоупор

1. Регенерация ионных 'смесей' (однородн., неоднородн.); смесят от промывки.

Шары, лекарств. препарат, кипяток; растворяющие вещества, щелочи, H_2O_2 .

2. Концентрирование микроизотропической

о.г.('') морской воды ^{конт. наработки}

pH_1 - конц-е; pH_2 - конц-е.

3. Челюстно-лицевая связь (correlation
клюшногубческ. с лац - сплош.
связи и т.д.).

Задача 16. Теория клюшногубческ.

Концепция геодезических тариков

Клиническая теория

1. Концепция геодезии тариков

Допущение

- клюшни состоят из N - горизонтальных слоев
- геодез. тариков.
- равнобедренные между горб. и неподвиж. фрагм.
устанавл. неподвижно.
- клюшногубческ. процесс имеет симметрич.
тот же характер.

"87"

H - высота, выжившего геод. тарика (ВДГТ)

$$H = \frac{l}{N}$$

L - длина клюшка

N - число горб. тариков

Таким образом H или $n = 10^3$

характеристична клюшка

$$N = \frac{L}{H} \quad 16 \left(\frac{L}{W} \right)^2$$

И устанавливается зависимость связей,
связанных со скоростью роста, и
характеристиками коробки

Принцип Гейнса

Основы и выводы из
рассматриваемых механизмов, отвечающих
имеет характеристическую форму
изменения гидравлического процесса.

Высота, изываемая гидр. тариком (ВЭГТ, Н) рассчитывается как сумма

- процесса диффузии,
- скорости установления равновесия
- неравномерности потока

$$H = H_f + H_d + H_e$$

Уравнение Ван-Дельфта

$$H = A + \frac{B}{U} + C U$$

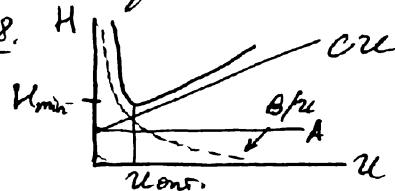
A - константа, связанные с начальной дифф. выс., или начальным состоянием,

B - константа, связанные со скоростью потока и коэф. диффузии в подл. узле.

C - конст-та, связанные со скоростью про-
цесса сорбции-десорбции

U - скорость потока

Принцип Гейнса



Динамический баланс
когда получается минимальное ВЭТ
(увеличение динамической характеристики), когда это оптимальная
скорость скольжения потока

$$U_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

$$\text{норм. } U_{opt} = A + 2\sqrt{BC}.$$

Прпп. 19-20

[ABC].

- номинальные характеристики
для примера

a)

б)

Лекция 1

база: Оптические (спектроскопические) методы анализа

Физ. 1. Оптические методы анализа -

- основаны на взаимодействии излучения и изучаемого объекта с веществом

- ① поглощение { анал. кинк
- ② испускание
- 3. рассеяние
- 4. отражение
- 5. преложение
- 6. дифракция

Закон Ньютона подсвещенности монохроматического света имеет вид $\frac{dI}{I} = -k \cdot d\lambda$, где $k = \frac{c}{\lambda^2}$.
Коэффициент k называется коэффициентом поглощения.

$$\lambda - \text{длина волны} [\text{нм, см, мкм}], V - \text{скорость} [V_0]$$

C - скорость света

$$\lambda \cdot V = C \quad C = 3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} / \text{вакуум}$$

$$E = hV [\text{эВ}, \text{Дж/моль}]$$

Энергия фотона - величина постоянная

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} - \text{постоянная Планка}$$

Классические оптические методы основаны на поглощении (испускании) видимого света - оптический анализ

для волн

$$\lambda = 400 \div 800 \text{ нм}$$

Прп. 2. (новые). Собохимость всех частот

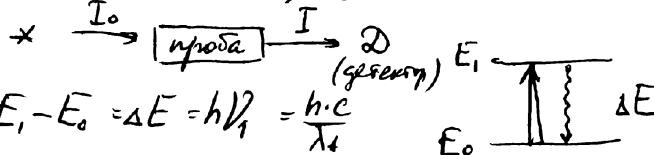
- эл.-магн. излучение

21. магн. сущест. (ЭМС)

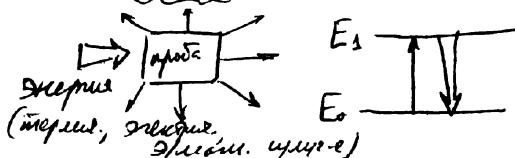
Области ЭМС

Область излучения	$\lambda \text{ нм}$ (10^{-9} м)	$E \text{ зВ/моль}$	Источников излучения
рентгеновская	3-30	$\sim 10^7$	переходы вакуум.
УФ	300-4000	$\sim 10^5$	переходы вакуум.
видимая	400-800	$\sim 10^4$	- 11 -
ИК	800-1300	$\sim 10^3$	колебания
микроволны.	до 3 см	~ 10	вращение
ЭПР, ЯМР	-	$10^{-1} \div 10^{-3}$	изменение спина электрон.

Прп. 3 (2) Богоявление, Абсолютизм



Испражнение, эмиссия



Время падения на уровне E_1
 $10^{-9} \div 10^{-7} \text{ с}$

Прп. 4. (н2*) Характеристики скелетной линии

1. Бесконечное в сечении в схеме (λ , V) —

— характеристика. Каждый атом (молекула) имеет скелетный характер энергии уровня \rightarrow схема

2. ширина (ΔE)

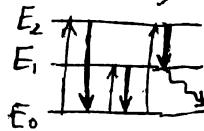
Бесконечная ширина одинаковой схемы при линии $\sim 10^{-4}$ нм Радиус $\sim 10^{-2}$ нм.

3. изменчивость — одинаковая характеристика, чем выше концентрация вещества,

тем больше одинарковых атомов (молекул) тем больше фрагментов атомов и тем на расстоянии испускания (поглощения) ядра \Rightarrow
всецело изменчивость линии.

Прп. 5. (3.нм*). Спектр ядеров — недостаток дискретных скелетных линий (режим изменения энергии атомарных) \rightarrow

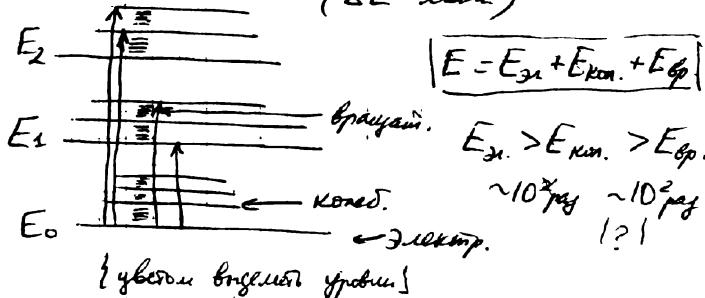
ширина $\sim 5 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$ нм



(ΔE велика)

Спектры молекул отдельные скелетные линии сифонятся в полосы (режим изменения энергии атомарных)

изменения Э.т., колебаний и вращения. Эти энергии молекул). - полносостав
(ΔE макс)



Фраг. 6. Элементарные методы — излучение изучаемых

атомами



акт.-Элементарные
спектроскопии

атом. флуоресценция

молекулами



юнионизирующие

Абсорбционные методы — поглощение изучаемых

атомами



акт.- Абсорбцион.
спектроскопия

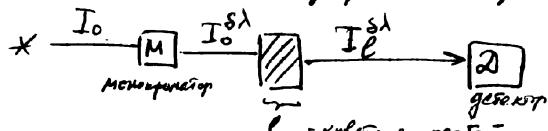
молекулами



спектрофотометрия

Фраг. 7. Спектрофотометрия — изучают
поглощение молекулами Э/исл. изучаемых
в оптич. диапазоне.

Количественный закон поглощению
—Бугера-Ламберта-Бера.



$$\frac{I_l}{I_0} = T^{(\lambda)}$$

$$\lg \frac{I_0}{I_l} = -\lg T = A^{(\lambda)}$$

$$A^{(\lambda)} = \frac{F(\lambda)}{R} B.C$$

A — оптическая плотность
 T — пропускание

R — к-т поглощения
 $B.C$ — концентрация

Единица C [моль/л],

ℓ [см], при $k \rightarrow E$

(молярный к-т поглощ.)

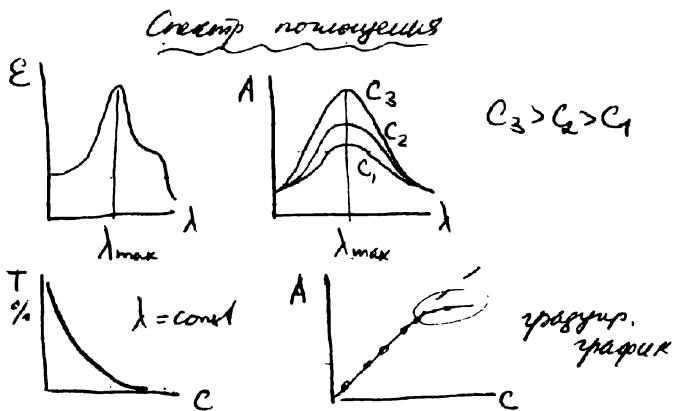
$$E \left[\frac{1}{\text{моль} \cdot \text{см}} \right]$$

$$A^{(\lambda)} = E^{(\lambda)} \ell C \quad (E = 10^2 \div 10^5) \frac{1}{\text{моль} \cdot \text{см}}$$

$$(A = 0,1 \div 3,0)$$

Задача 8. Зависимость цвета в
воздухе от высоты

Длина волны, λ , нм	Поглощаемый цвет	Насыщаемый окраска
400	фиолет.	мел.- жел.
450	син.	жел.
500	син.-зел.	зел.
550	зел.	зел.-жел.

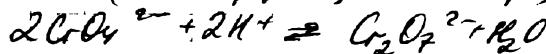


Зависимость отклонения
от лин. зависимости

$$A = f(C)$$

1 Истощение — обусловлено уменьшением коэф-та поглощения среды (α)
наблюдается при $C \geq 10^{-2} M$

2 Капсулирование а) химическое — набле-
зование сгущения, связанные с
коаг-ацией и св-вами полимерных
частиц (полимеризация, всплытие рН)

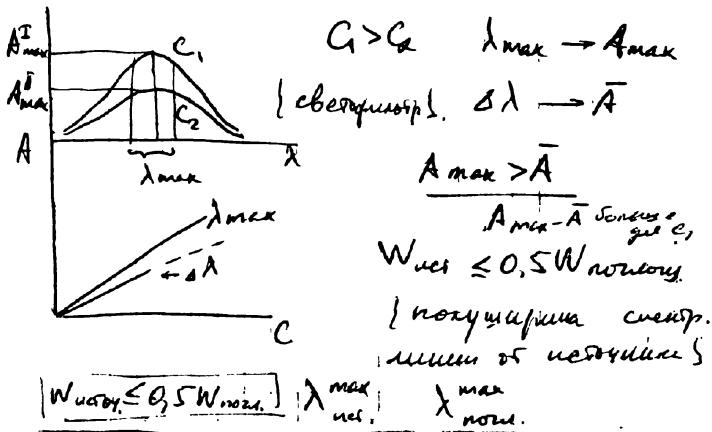


б) механическое — недостаточное
измельчение избыточной склонности

Прим. 9. Отображают отклонение от
закона Бугера - Ламберта Берн.

6 реж-ие цепочек крахмалосодержащих

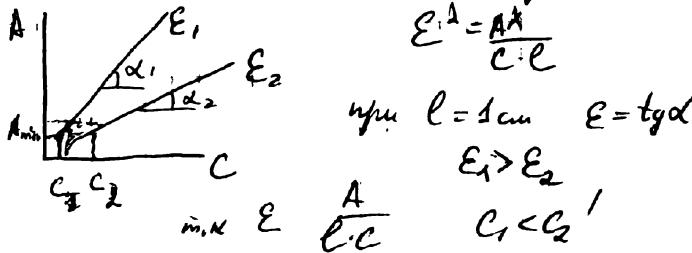
спектральное излучение



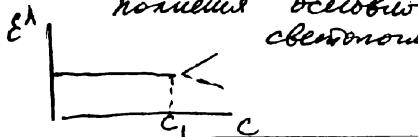
Задача 10 (E) $10 - 10^5 \left[\frac{\text{А} \cdot \text{см}^{-2} \text{ мкм}^{-1}}{\text{рад}} \right]$

$$E = f(\lambda, n)$$

1. Излучение — это результаты образования



2. E — явление от C — кривые при больших значениях длины волны называются спектральными

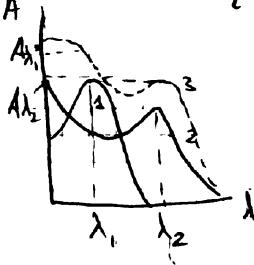


Прп. 11.

Закон аддитивности оптических потерь

Поглощение света веществом не зависит от присутствия в радиоэлектронных устройствах

$$A = \sum_i A_i \quad l \sum_i E_i C_i$$



$$A_3 = A_1 + A_2$$

$$A_{\lambda_1} = l(E_1^{\lambda_1} \cdot C_1 + E_2^{\lambda_1} \cdot C_2)$$

$$A_{\lambda_2} = l(E_1^{\lambda_2} \cdot C_1 + E_2^{\lambda_2} \cdot C_2)$$

Изотипы C_1 и C_2 .

Прп. 12.

Метод анализа

1. Проведение хим. реакции с одновременным окрашиванием соединений.
2. Составление энталпии, теплоты, опред. λ_{max} ; E

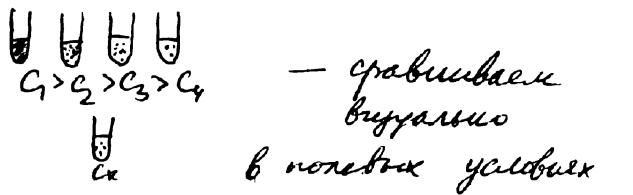
3. Вводят калбеты $l = 0,5 - 5$ см
($0,1 < A < 1,0$)

4. Определение C_K

Способ определения C_K

- 1 Визуальное метод:

— метод стандартных серий.



2. Метод градуировочного графика

$$y = Ax$$

y — оптим. неизв.

A — условной коэффиц.

x — измерение

3. Метод задавок

$$C_x \rightarrow A_x$$

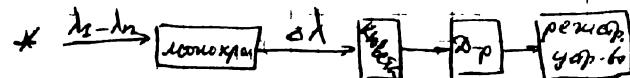
$$C_x + C_1 = A_1$$

$$A_1 = A_x + EC_1 l$$

$$C_x = \frac{A_x}{A_0 - A_x} \cdot C_1$$

} если имеется
изделие

Фиг. 13. Блок-схема спектрополюстра.



Исторические изыскания

W-лампа — механизмы для работы в видимой области спектра.

D_2, D_3 — в УФ-области спектра.

Монопролистры:

спектрофотометр

$5 \div 20 \text{ мкм}$

(того электрохромогенета, ФЭК)

дисперсия. решётка ~ 1 мк

причина ~ 0,5 мк

(спектрополюсогенет, СП)

- Деманды:
- гибк
 - прочность
 - износостойкость

Типы этого нанородиметра систем

1. Акта-комплексов металлов

Co, Cu, Ni, Cr, РЗЭ $\varepsilon = 10^2$

2. Оксидов соедин-я (бисульфит, пиридин, карбонат) $\varepsilon = 10^2 \div 10^3$

3. Элементов в органических соединениях

MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻ Y₂

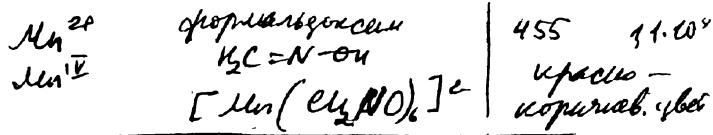
4. Растворы комплексных соединений

$\varepsilon \geq 10^5$.

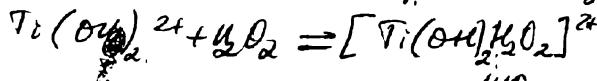
Прпр. 14 Органические реагенты
в СФИ.

Ni^{2+} (Ni^{3+})	диметиламин	$x_{max}, \text{мк}$	ε
	$H_3C-C-C-CH_3$ $ $ $KO-N\quad N-OH$	470	$13 \cdot 10^4$
	другой цвет		

Fe^{3+}	сульфосалицил. K ₃ Fe(C ₆ H ₅ COO) ₃	$x_{max}, \text{мк}$	ε
	$-O_3S-\text{C}_6H_5-COO^-$	510 $pH = 1.8 - 2.5$	$1.8 \cdot 10^3$ динат. 460 мк

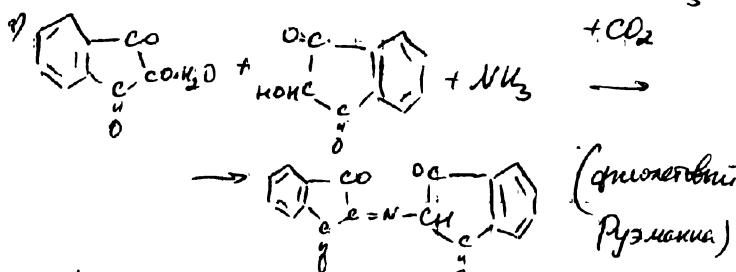
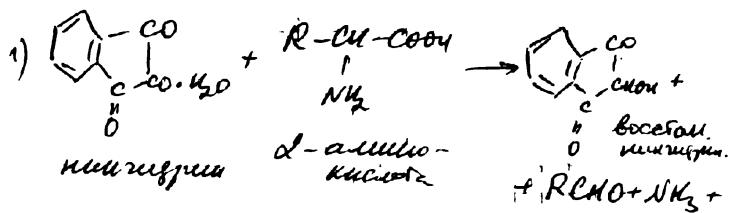


Комплекс с неорг. лигандами



410 7,0·10²
желтый
желт.

Проф. 15. Структурно-химическое определение аминокислот, белков, белков



$$\lambda = 530 \div 560 \text{ нм}$$

$$\varepsilon = 1,8 \cdot 10^4 - 3,3 \cdot 10^4$$

$C \sim 0,1 \text{ мк/мл} - 2 \text{ мк/мл}$

изотион изоизоин.

Пропр. 16.

Характеристики
специальных гидротехнических

Сили $10^{-6} \div 10^{-5} \text{ м}$

Sr $0,03 \div 0,05$

Общий рудн., минерал. продукт
переработки золотоделательных предприятий.
близок к золотоносн. обжигу
окислительной среды.

Использование различных в р-рах:

Кисл., щ и ёр.

Пропр. 17.

Мономинералы

Сложение отдельных, мелких и других
частичек, воронкающих в рез-це
переход из водородного состояния
в основное

Виды мономинералов

Способ выделения

Вид

Электр. притяжение
(УФ, видимый свет)
ультрафиол.

- флотоминер.

- сепароминер.

энергия хим. реаг.

- хемоминер.

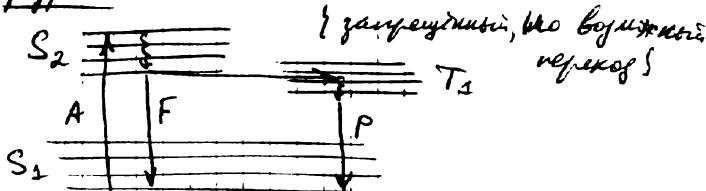
в плавах отмечена

бакоминер. 8

и 97

Люцифераза + $\boxed{\text{ATP}}$ \rightarrow люциферин $\rightarrow h\nu$
 { у свечек }

Графф 18



S_2, S_1 — соответствующие электрон. уровни

T_1 — промежуточный уровень

A — адсорбция

затухание $S \xrightarrow{\uparrow\downarrow}$ со свет. спектр.

F — флуоресц.

$T \xrightarrow{\uparrow\uparrow\uparrow}$ — неактивен

P — фосфоресценция

ξ — безразличительные побоч. энергии

$$h\nu_{(EP)} < h\nu_A$$

Графф 19.

$$I_{\text{люн.}} = kC$$

I_A



Концентрационная зависим.

10^{-3} M

Характеристика шумов.

$$C_{\min} = 10^{-8} \text{ M} \quad (\text{сигн'})$$

$$S_r \approx 0.05$$

Более высокая чувствительность!

Области применения

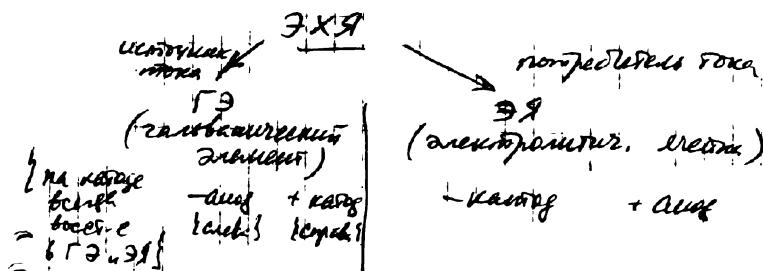
- * определение ионов в р-рах
 - лантаноидов (Eu , Gd , Sm) (4f - звуковая)
 - урана (VI).
- * комплексные катионы (Al , Be , Cr) с органическими р-рами (вокисление M^{+2} в M^{+3})
- * определение органических веществ
 - красители
 - пекарства
 - перфумерии
 - АТФ
 - сел(а)нты (капиллярные волны - вак.).

Лекция №

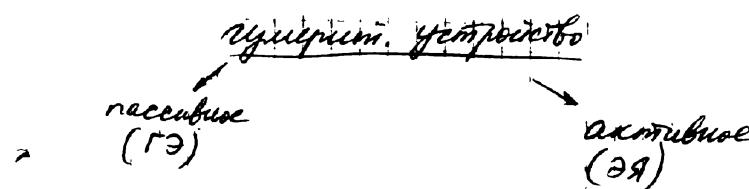
Электротехнические методы анализа

- Проф. 1. Электротехнические методы анализа (ЭХМ) основаны на различных процессах в цепи, происходящих через промежуточные звенья (проб.).
- Электротехнические процессы (ЭХР) (закономерности процессов)

- Проф. 2. Электромагнитическая теория (ЭХЯ) -
- 2 метода, позволяющие в анализировать расстояния.



$$\mathcal{E} = \Delta \Phi = -\Delta \Phi / \Delta t$$



Прп. 3.

Эл/хим. метод анализа

Классификация

<u>Чисерный параметр</u>	<u>Условия</u>	<u>Извещение метода</u>
$E(B, \mu B)$ постоянна	$I_{\text{внешн.}} = 0$ $E = f(a)$	<u>Фотометрический</u> уровни постоянно изменение $\rightarrow E$
$I(A, \mu A)$ сама тока	$I = f(E_B)$	<u>Вольтамперометрический</u> <u>Потенциометрический</u> уровни изменяются $\rightarrow E$
$Q(K_1)$ кон-го элект-ва	$E = \text{const}$ $I = \text{const}$	<u>Кулонометрический</u> уровни изменяются $\rightarrow E$

Прп. 4. Потенциометрический метод анализа
Потенциометриз - измерение разности
потенциалов между парой электродов, полученных
в анализирующим р-р.
Чисерительное устройство - потенциометр,
с электронным усилителем и блоком
входных сопротивлением ($\approx 10^{12} \Omega$),
т.к. $E = f(a_n)$ при $I_{\text{вн.}} \approx 0$.

- pH - центров
- иономеры.

Фраг. 5. Ионоградионный метод (ИЭ)

Недостатки А.С.
- интенсивность А.С.

Выбор ИЭ обусловлен конкретным методом.
Основой обратного реагирования на
изменение С(а) определяемого компонента
законом сравнения (ЭС.)

- форма отсчета.

Предование к Э.С.:

- граница между \rightarrow туманное предование
ионами ионов \rightarrow ясное сопровождение
- не граница: бывает и смешанное предование.

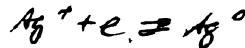
Фраг. 6. Ионоградионные методы

Ионоградионные методы
включают в себя

электролиты - проводники \rightarrow ионные
ионоградионные Э.

① металлические (Ag, Cu, Cd)

а) электроды I рода - обратимое однократное восстановление ионов



$$E = E_{Ag/Ag^0}^{\circ} + 0.058 \lg A_{Ag^+}$$

б) электроды II рода - обратимое многократное восстановление ионов



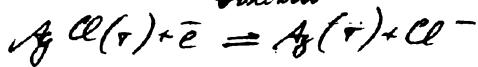
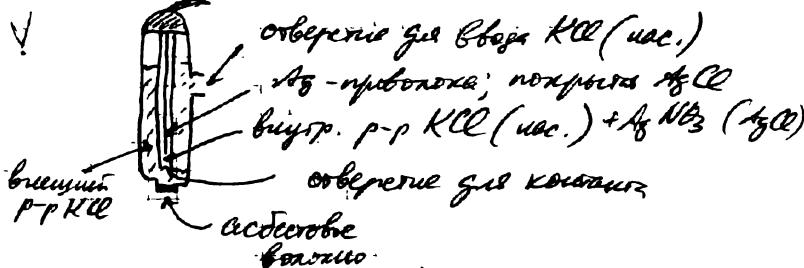
$$E = E^{\circ}_{AgCl/Ag} - 0,058 \lg \alpha_{Cl^-}$$

(2) платиновые (Pt, Au, C) — переносные, электроды
 $ox + ne \rightleftharpoons Red$

$$E = E_{ox/red} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}}$$

Прим. 7.

Хлоридсеребряный электрод



$$E_{vac. KCl} = 0,222 V.$$

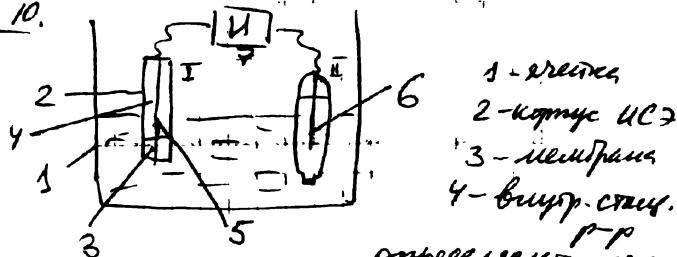
Прим. 8. Иономеры — области чистой ионной кондукции

Ионогорячего электрод — термометр, или ионоселективный электрод (ИСЭ)

ИСЭ — электрический датчик (сенсор), позволяющий измерять ионные концентрации определенных ионов в присутствии других ионов, т.е. отличает определенный ион от других.

Проф. 9. Мембрана — слой, разделяющий 2 слоя с различной концентрацией электролита и обладающий различной проницаемостью для коллоидного раствора

Проф. 10.



- 1 - електр.
- 2 - корпус ИСЭ
- 3 - мембрана
- 4 - винт. стак.

определенного колич.

5 - вындр. з-г. сравнив.

6 - вындр. з-г. сравнив.

→ - компар.

{ изобр. ур-е Нернста}

$$E = \text{const} + \frac{0,058}{RT} \lg \frac{a_A}{a_B}$$

a_A, a_B — конц. в двух и одинак.-м определенном колич.

const: Σ изменяется вындр. о вындр.

? Ср. (I и II).

Проф. 11. В реальных системах:



$$K_{A+B} = \frac{a_A \cdot a_B}{a_{\bar{A}} \cdot a_{\bar{B}}} \quad (\text{коэф-т адиш.})$$

$$E = \text{const} + \frac{0,058}{RT} \lg \left(a_A + K_{A/B}^{\text{расч.}} \cdot a_B^{-1/z_B} \right)$$

(Чт-е Никольского - Эйзенмана).

$Z_{A,B}$ - заряд ионов

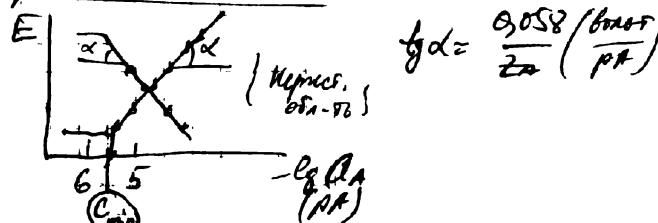
$K_{\text{нор}}$ — потенциометрический коэффициент селективности

$$K_{A/B}^{\text{нор}} = K_{A-B} \frac{U_B}{U_A}$$

U_A, U_B — избранное напряжение ионов A, B в милливольтах.

Фиг. 12. Калибровочный линейка

①. Калибровка соли



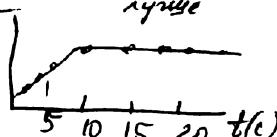
$\text{tg } \alpha$ — крутизна анодного ф-ции S

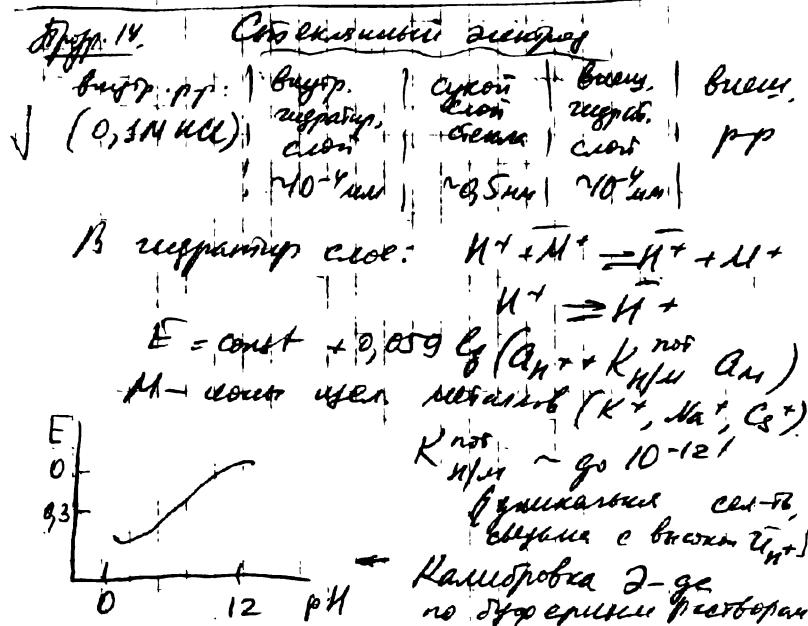
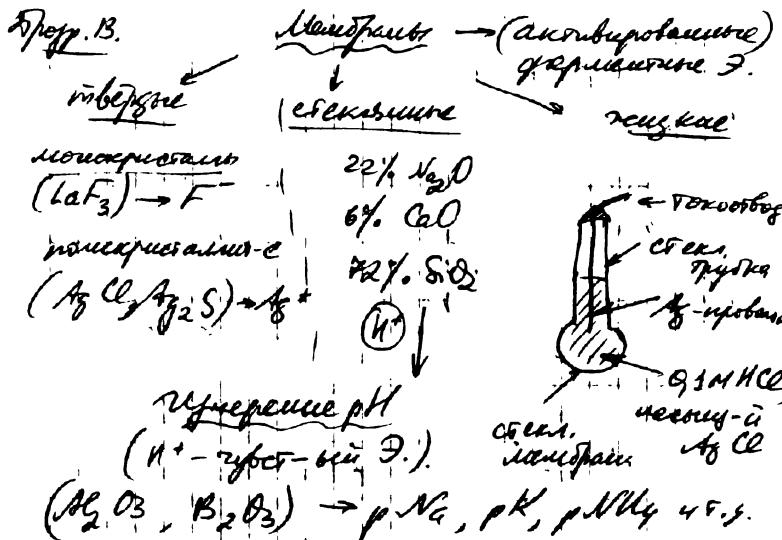
M^+ M^{2+} M^{3+} ~~$14.5 \mu B/pA$~~ ~~ярко~~
 $58 \mu B/pA$ $20 \mu B/pA$ ~~ярко-желт.~~
~~зелен.~~

② Селек-мн $K_{A-B}^{\text{нор}} \approx 10^{-2} - 10^{-4}$ $\frac{\text{св-в}}{\text{изуч}}$

③ Время отклика: E

$$t \approx 5-10 \text{ с}$$



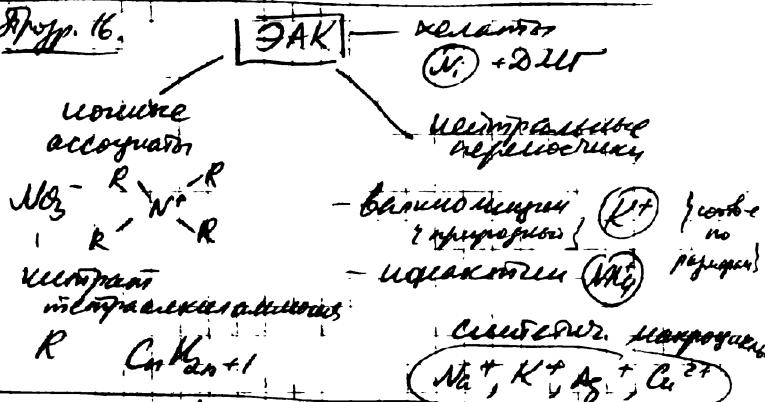


Задача 15 Число моногидратов — р-го
алогоритмического количества (ЭАК)
в орг. растворе, неизменяющееся с вре-.

Пластифицированные моногидраты:

ПВХ: пластикатор: ЭАК (15%).

Задача 16.



Задача 17.

$$\begin{aligned} & | \text{Как устроены вспомогательные} \\ & - \text{хлориды и соли} \\ \text{Concn} = & 1 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad K_{\text{нест}} \quad 1 \cdot 10^{-4} \\ & K_{\text{нест}} \quad \text{K/M} \end{aligned}$$

Задача 18.

- Вспомогательные соединения:
- экскременты
 - простота синтеза
 - малые концентрации отравляющих соединений: $10^{-1} - 10^{-6} \text{ M}$
(стекл. 21-8 — до 10^{-12} M)
 - дешёвые антибиотики со стабильной публикацией конь-как на фоне обильных)
 - стабильные

- перегружавший кристалл.

исследование в природном окружении
(геоморфизм).

Глоб. 19. Гидрохимическое
изучение

- регистрация измеренного подсвежения в
процессе химической реакции между
определяемым ионом
и индикатором.

Принципиально через выделение
окраинных кат.

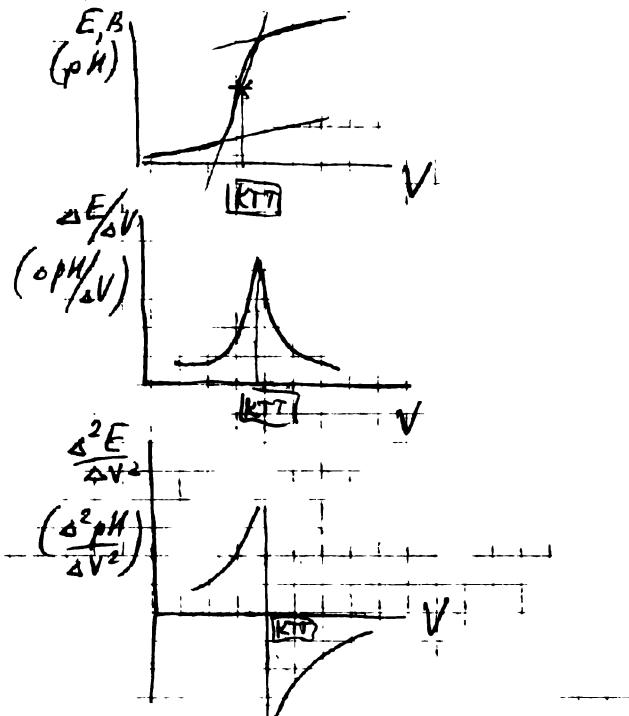
1. исследуется сорбционная способность
2. более высокая чувствительность
3. возможное открытие новых или
известных растворов
4. возможность автоматизации (автоматрица)

Глоб. 20. Внедрение гидрохимического метода

Тип реакции.	Н	Применение
окисл.-восст.	Pt, Au	определение комплексов в окисл.-вост. системах
окисл.-осадк.	Водородные смеси минеральные	определение ионов, осадков, гидратов (?)
осаждение	металл. антидын. I и II рода минералы	определение катионов, анионов, K_2
комплексообр.	—	катионов, анионов, Pb

Проф. 21.

Нахождение КТТ.

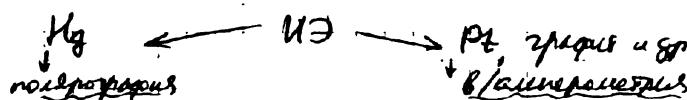


Вариантные случаи:

- прион постоянном потенциале: $C_{\text{min}} \approx 10^6 \div 10^7 \text{ M}$
 $Sr = 0.05 \div 0.10 \text{ M}$
- постоянный токовсплеск $C_{\text{min}} \approx 10^{-6} \text{ M}$
 $Sr = 0.02 \div 0.05$

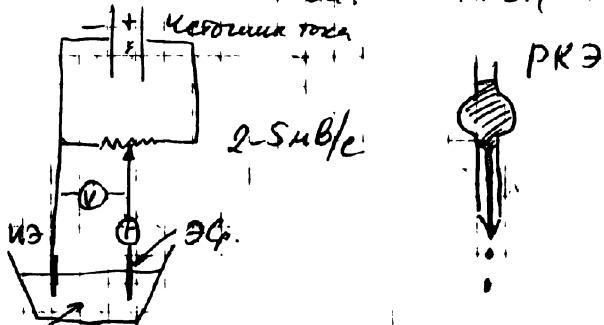
Проф. 22.

Вольтамперометрия



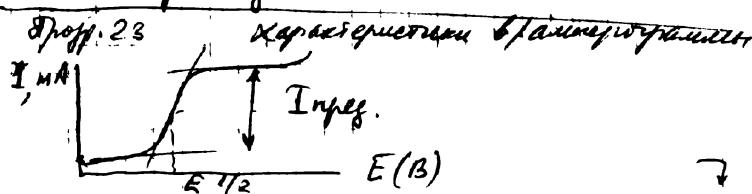
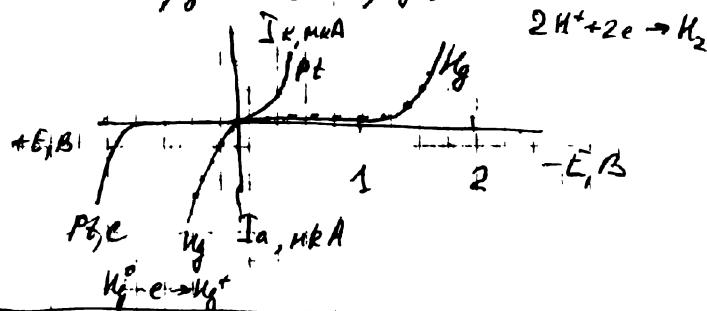
метод основан на регистрациях и изучении зависимости тока, протекающего через электрохимическую ячейку, от напряжения внешнего источника.

$$E_{\text{вн.}} = E_{\text{у.з.}}(\text{анод, катод})$$



исслед. при электролизе.

Равновесие обусловлено побочными продуктами
объекта изучения



$E^{1/2}$ - потенциал полуволн - основа
карбонат. анализ

$I_{\text{нрз}}$ - величина предельного тока -
основа калибров. анализ

$$I_{\text{нрз}} = k \cdot c$$

Задача 24.

Возможность классической
полупогружки

I



- до 5 градусов
одновременно (x)

E_B
спектр одновременно $Cu^{+2} \approx 10^{-6} \text{ M}$.

Равнодействующая концентрация:

$$\approx E^{1/2} \approx 100-200 \text{ мВ.}$$

(x) Т.е. можно одновременно анализ

Задача 25.

Невозможность

- изменение концентрации электричества,
использованного в электропротравление
определенного вещества.

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}$$

m - масса вещества

Q - кол-во электричества,

k_1

M - молекулярная масса определяемого в-ва

n - число ϵ

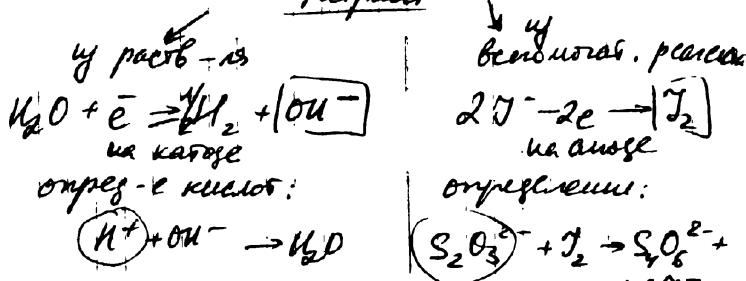
F - число Фарadays (96500 кДж)

Погр. 26. Кинетическое гидролиз

$$I = \text{const} \quad Q = I t$$

Потрат получают из вспомогат. реагентов (или растворителей) в результате эл/хим. реакции на электрол.

Электрохемированный
реагент

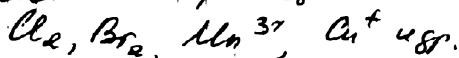


Фиксирование [K₂O] в кинетическом

1. выделение (изделия — фиксаторы, краски)
2. потенциокинетики (спекл. электрол.)
3. и другие способы методы

Вспомогательное кинетич. гидролиз.

- 1) не надо готовить, красить, стандартизировать гидролиз реагентов
- 2) возможность использования легких реагентов



- 3) определение органическ. соединений — фенолов, аминов, аскорбин. к-та $[\text{Br}_2]$

→ Характеристики метода

Соотн — $g \approx 10^{-7} M^4$

Sr $\approx 0,002 - 0,005$ //

(самый распространенный в астрономии
кремний).