

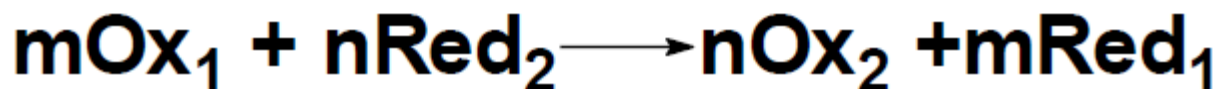
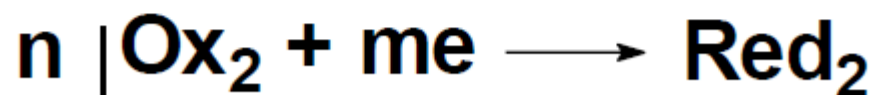
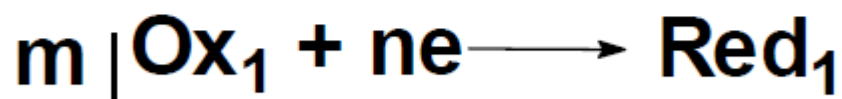
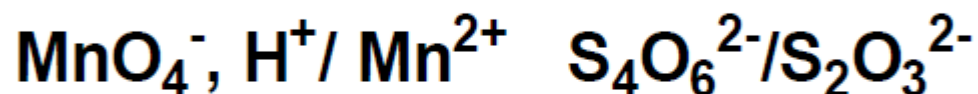
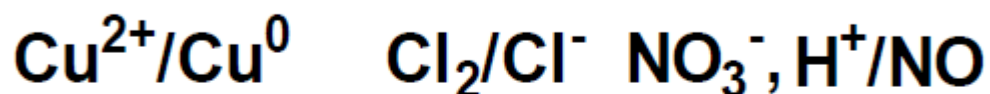
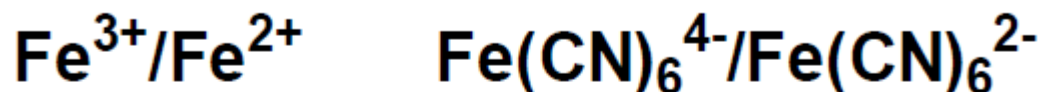
Дәріс 6

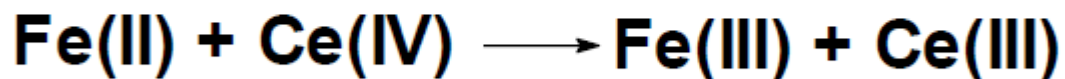
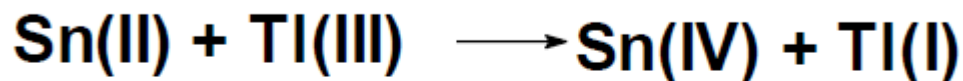
Тотығу-тотықсыздану реакциялары (редокс-реакциялар) тепе-теңдігі

- 1. Тотығу-тотықсыздану потенциалы. Нернст теңдеуі.*
- 2. Тотығу-тотықсыздану потенциалына әртүрлі факторлардың әсері.*
- 3. Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігінің константасы.*
- 4. Тотығу-тотықсыздану реакциясының бағыты мен тереңдігі.*

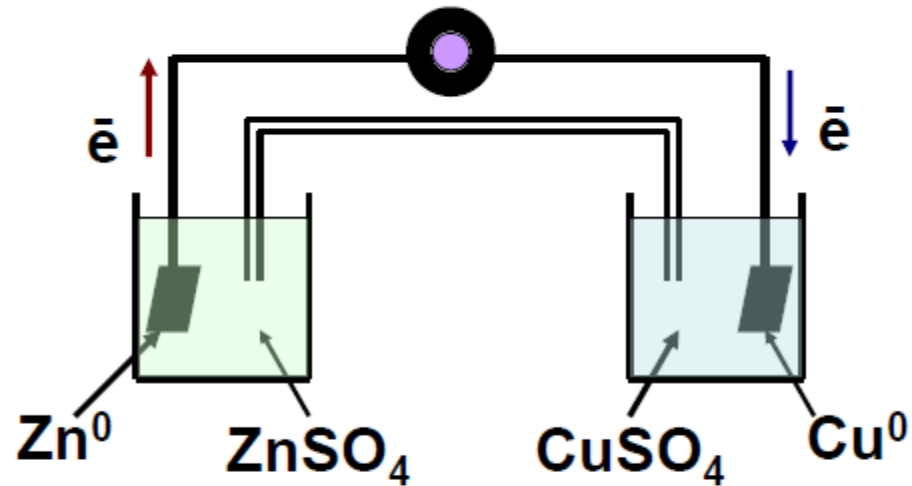
Тотығу-тотықсыздану реакциялары

Тотығу-тотықсыздану үдерістері
электрондардың бір әрекеттесуші заттан
екіншісіне *ауысуы* арқылы жүзеге асады
және ол сол заттардың *тотығу дәрежелерінің*
өзгеруіне әкеледі.





Электрoхимиялық ұяшық

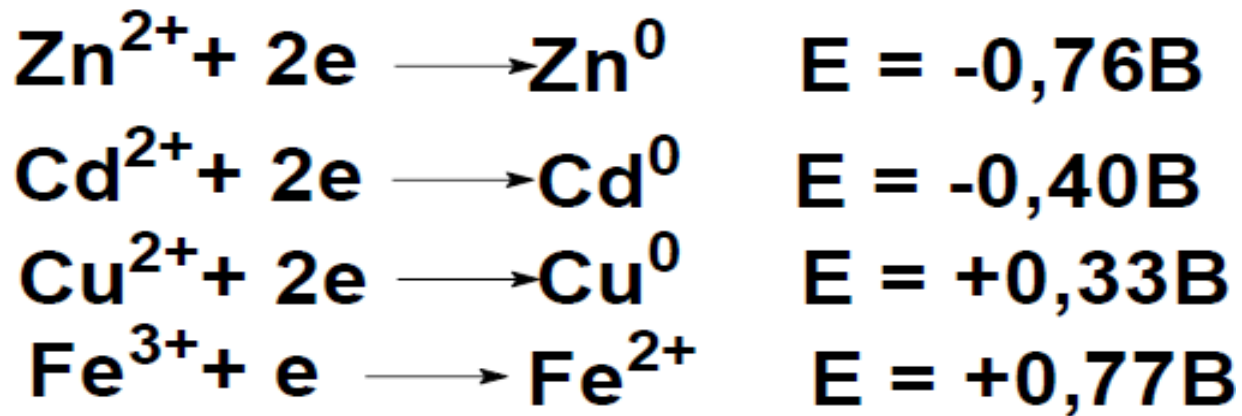


$$E_{\text{н}} = -0,763 \text{ В}$$



$$E_{\text{нр}} = 0,34 \text{ В}$$

IUPAC келісімі (1953 ж.)



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ



Нернст теңдеуі



$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

R – молярлы газ тұрақтысы, 8,314 Дж.моль⁻¹.К⁻¹;

T – абсолютті температура; **n** - электрондар саны;

F – Фарадей саны, 9,65.10⁴ Кл;

E – тепе-теңдік электродтық потенциал;

E⁰ – стандартты электродты потенциал.

25°C - Та

$$E = E^0 + 0,059/n \lg a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}$$

20°C – 0,058; 30°C – 0,060

$$I=0, \gamma=1, \alpha=1$$

$$l \neq 0, \gamma \neq 1, \alpha = 1$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln Y_{\text{Ox}}/Y_{\text{Red}} + \\ + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ox}]/[\text{Red}]$$

$$I \neq 0, \gamma \neq 1, \alpha \neq 1$$

$$a_{\text{Ox}} = C_{\text{Ox}} \cdot \gamma_{\text{Ox}} \cdot \alpha_{\text{Ox}}; \quad a_{\text{Red}} = C_{\text{Red}} \cdot \gamma_{\text{Red}} \cdot \alpha_{\text{Red}}$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} + \\ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

$$E^0_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} + \\ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}$$

Тотығу-тотықсыздану потенциалына әртүрлі факторлардың әсері

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad \text{Нернст теңдеуі}$$

1) Ерітіндінің иондық күшінің әсері: $a = f \cdot [\text{Ox}]$; $a = f \cdot [\text{Red}]$;

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}] \cdot f_{\text{Ox}}}{[\text{Red}] \cdot f_{\text{Red}}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

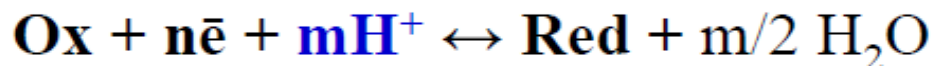
$$E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} \quad \text{шамасы } E^{01} \text{ жүйенің формальды потенциалы - деп аталады.}$$

$$E_{\text{Ox/Red}}^{01} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}}$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{01} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

E^0 шамасына әсер ететін факторлар

❖ Орта рН-ы



$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059/n \lg[\text{H}^+]^m + \\ + 0,059/n \lg[\text{Ox}]/[\text{Red}]$$

$$E^{0'}_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} - 0,059/n \cdot m \text{ pH}$$

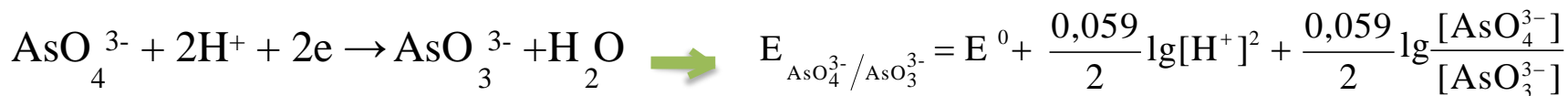
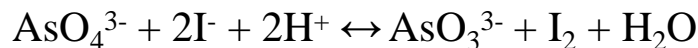


$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg [\text{H}^+]^8 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

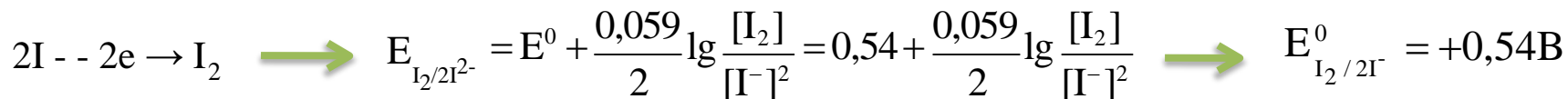
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0,059/5 \cdot 8 \text{pH}$$

2) Ерітінді рН-нын әсері (мысалдар).



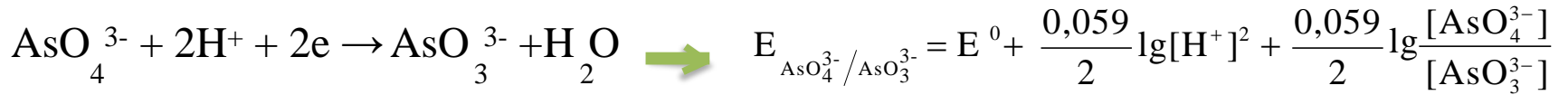
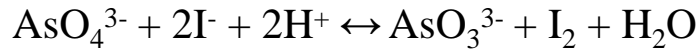
$$E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{H}^+]^2 \quad (2)$$

а) $E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,56 \text{ В}, \quad [\text{H}^+] = 1 \text{ М болғанда} \quad \longrightarrow \quad E^{01} = 0,56 + \frac{0,059 \lg 1^2}{2} = 0,56 \text{ В.}$



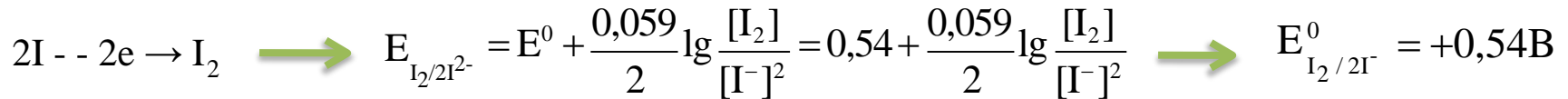
б) $[\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ М}$ болғанда сілтілік ортада формальды потенциал (2) формула бойынша:

$$E^{01}_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,56 + \frac{0,059}{2} \lg(10^{-9})^2 = \frac{0,059 \cdot 2}{2} \lg 10^{-9} \approx 0,04 \text{ В.}$$



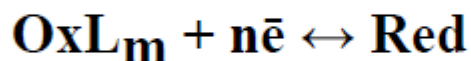
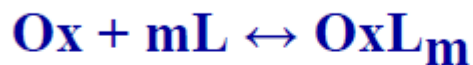
$$E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{H}^+]^2 \quad (2)$$

$$\text{В) } E^0_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,56 \text{ В, } [\text{H}^+] = 10 \text{ М болғанда} \quad \longrightarrow \quad E^{01} = 0,56 + \frac{0,059 \lg 10^2}{2} = 0,62 \text{ В.}$$



Қорытынды: Екі жарты реакцияның потенциалдарын салыстыру қышқыл ортада тотығу-тотықсыздану реакциясы тура бағытта, ал сілтілік ортада кері бағытта жүретінін көруге болады.

❖ Бәсекелес комплекстүзілу реакциялары



$$\beta_m = [\text{OxL}_m]/[\text{Ox}][\text{L}]^m$$

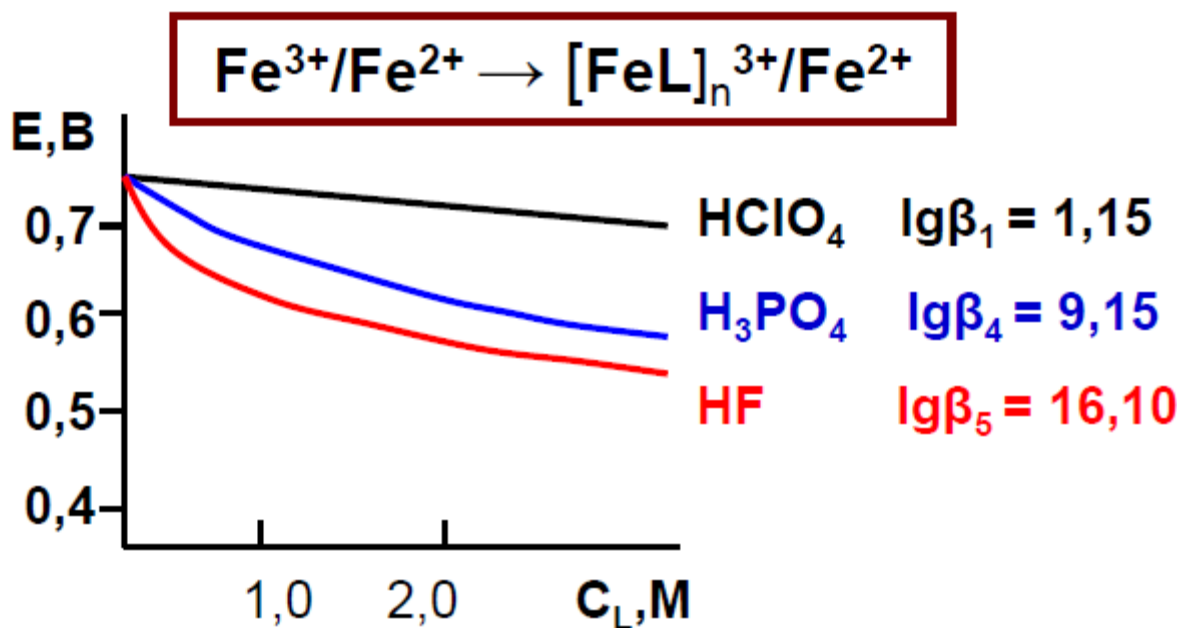
$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} = E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}][\text{L}]^m} =$$

$$= E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{L}]^m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}]}$$

$$\boxed{E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0}$$

$$\alpha_{\text{Ox}} = 1/(\beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2 + \dots + \beta_m[\text{L}]^m)$$

$$\alpha_{\text{Ox}} \approx 1/[\text{L}]^m \beta_m \quad [\text{Ox}] = C_{\text{Ox}} \cdot \alpha_{\text{Ox}}$$



$$\beta_m = \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Ox}][\text{L}]^m}$$

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{\beta_m [\text{L}]^m [\text{Red}]}$$

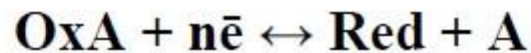
$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{L}]^m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}]}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0}$

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^{o'} = E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{L}]^m}$$

$$E_{\text{Ox/RedL}_m}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \beta_m$$

❖ Бәсекелес нашар еритін қосылыстар түзілу



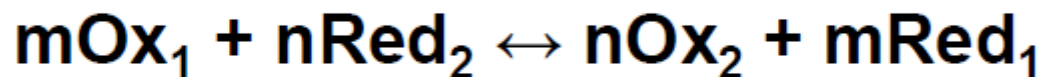
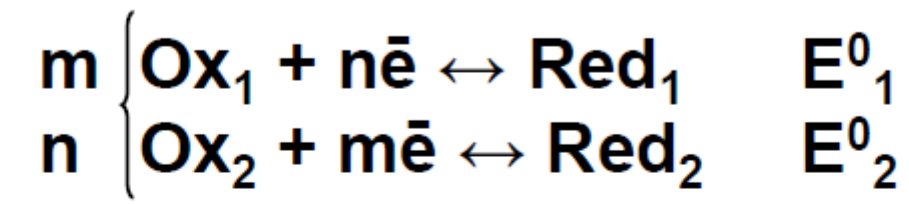
$$K^s_{\text{OxA}} = [\text{Ox}][\text{A}] \longrightarrow [\text{Ox}] = K^s_{\text{OxA}}/[\text{A}]$$

$$E_{\text{OxA/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \underbrace{\frac{0,059}{n} \lg K_s}_{E_{\text{OxA/Red}}^0} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{Red}][\text{A}]}$$

$$E^{\prime}_{\text{OxA/Red}} = E^0_{\text{OxA/Red}} + 0,059/n \cdot \lg 1/[\text{A}]$$

$$E^0_{\text{Ox/RedA}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + RT/nF \ln 1/K^s_{\text{RedA}}$$

Реакцияның бағыты мен тереңдігі қалай анықталады?



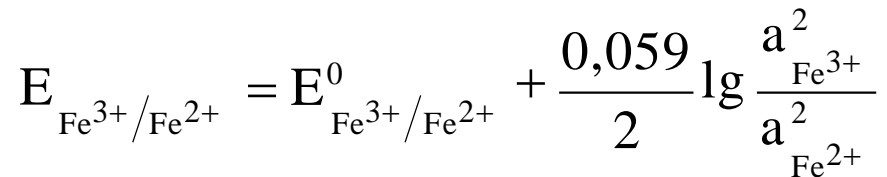
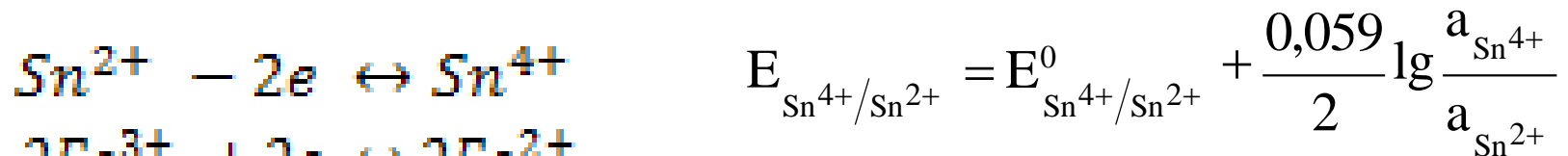
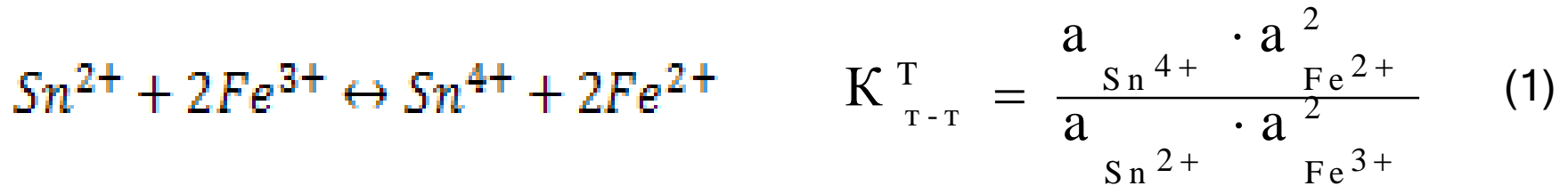
$$\text{ЭҚК} = \Delta E = E^0_1 - E^0_2$$

$$\Delta E > 0 \quad \longrightarrow$$

$$\Delta E < 0 \quad \longleftarrow$$

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}$$

Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігінің константасы



Химиялық динамикалық тепе-теңдік жағдайында:

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2}$$

$$: \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{Sn}^{2+}} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}^2}$$

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = \frac{0,059}{2} \lg K_{\text{T-T}}^{\text{T}}$$

$$\lg K_{\text{T-T}}^{\text{T}} = \frac{(E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}) \cdot 2}{0,059} = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,059}; \quad \lg K_{\text{T-T}}^{\text{T}} = \frac{2 \cdot 0,62}{0,059} = 21; \quad K_{\text{T-T}}^{\text{T}} = 10^{21}$$

Тотығу-тотықсыздану реакциясының бағытын анықтау

Әдетте тепе-теңдік константасы реакция бағытын және оның тереңдігін көрсетеді.

$K_{\text{T-T}} > 1$ болғанда реакция тура бағытта жүреді.

$K_{\text{T-T}} < 1$ болғанда реакция кері бағытта жүреді.

Тепе-теңдік жағдайда $K_{\text{T-T}} = 1$

Тотығу-тотықсыздану реакцияның жүру бағыты жүйенің электрқозғауыш күшінің таңбасымен анықталады.

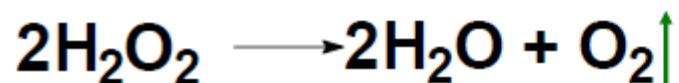
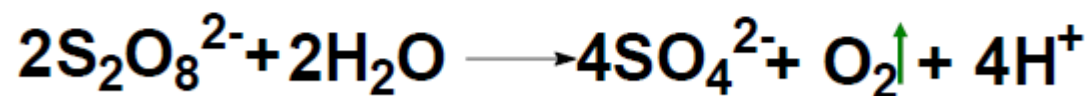
$$\text{ЭҚК} = E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0$$

ЭҚК > 0 - реакция тура бағытта өз бетімен жүреді.

ЭҚК < 0 - реакция кері бағытта өз бетімен жүреді.

Тотықтырғыштар

NaBiO_3 , PbO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , Na_2O_2



Тотықсыздандырғыштар

Металдар: Zn, Al, Cd, Pb, Ni, Ag

Металдық редуكتورлар:

Zn, Hg – *Джонс* редуكتورы;

Ag, HCl – *Вальден* редуكتورы

SO₂, H₂S, [SnCl₄]²⁻



$$E_{\text{Ox1/Red1}} = E^0_{\text{Ox1/Red1}} + 0,059/nm \lg a_{\text{Ox1}}^m / a_{\text{Red1}}^m$$

$$E_{\text{Ox2/Red2}} = E^0_{\text{Ox2/Red2}} + 0,059/nm \lg a_{\text{Ox2}}^n / a_{\text{Red2}}^n$$

$$E^0_{\text{Ox1/Red1}} - E^0_{\text{Ox2/Red2}} = 0,059/nm \lg \frac{a_{\text{Ox2}}^n a_{\text{Red1}}^m}{a_{\text{Red2}}^n a_{\text{Ox1}}^m}$$

$$\lg K_p = nm (E^0_1 - E^0_2) / 0,059$$

$$K_{\text{T-T}} > 1 \quad \longrightarrow \quad K_{\text{T-T}} < 1 \quad \longleftarrow$$

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия (Оқулық). Алматы, 2011-474 б.
2. Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003-217б
3. Исмаилова А., Злобина Е., Долгова Н. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. 2012ж.-102 б.
4. Арғымбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Оқу құралы. 2018.- 198 б.
5. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учебн пособие. - Минск; М.: Новое знание, 2011.- 541б.
6. Бадавамова Г.Л., Мендалиева Д.К., Минажева Г.С. және т.б. Аналитикалық химиядан тест тапсырмалары. Алматы, 2006. - 178 б.
7. Кристиан Г. Аналитическая химия. Лучший зарубеж. учебник. Т.1,2. М.: Бином, 2009, 623 с.
8. МООК. Минажева Г.С. Аналитикалық химия.
9. Л.К. Кудреева, Ә.Қ. Тоқтабаева «Сапалық талдаудың теориялық негіздері оқу құралы», – Алматы: Қазақ университеті 2017. ISBN 978-601-04-2161-5 С.198