

# Дәріс 6

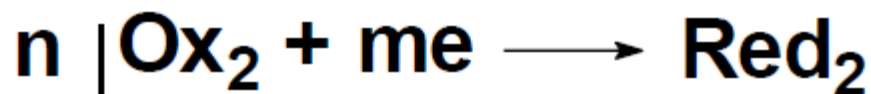
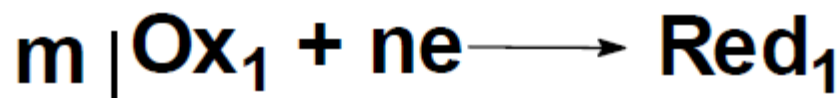
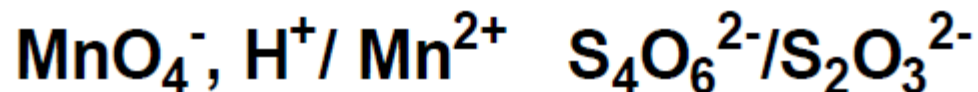
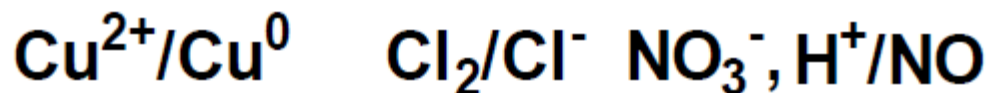
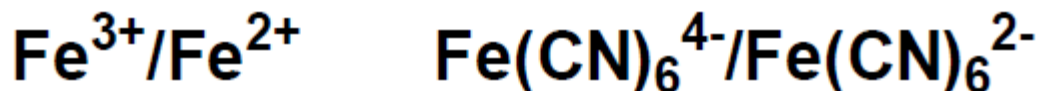
## Тотығу-тотықсыздану реакциялары (редокс-реакциялар) тепе-теңдігі

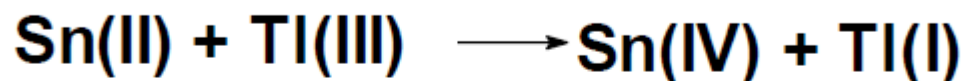
1. *Тотығу-тотықсыздану потенциалы. Нернст теңдеуі.*
2. *Тотығу-тотықсыздану потенциалына әртүрлі факторлардың әсері.*
3. *Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігінің константасы.*
4. *Тотығу-тотықсыздану реакциясының бағыты мен тереңдігі.*

# Тотығу-тотықсыздану реакциялары

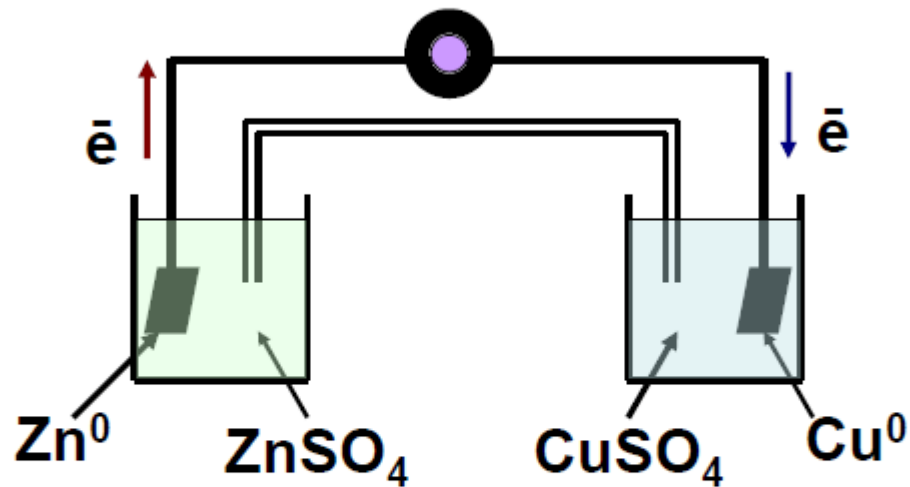
**Тотығу-тотықсыздану үдерістері**  
*электрондардың* бір әрекеттесуші заттан  
екіншісіне *ауысуы* арқылы жүзеге асады  
және ол сол заттардың *тотығу дәрежелерінің*  
*өзгеруіне* әкеледі.

---





## Электрoхимиялық ұяшық

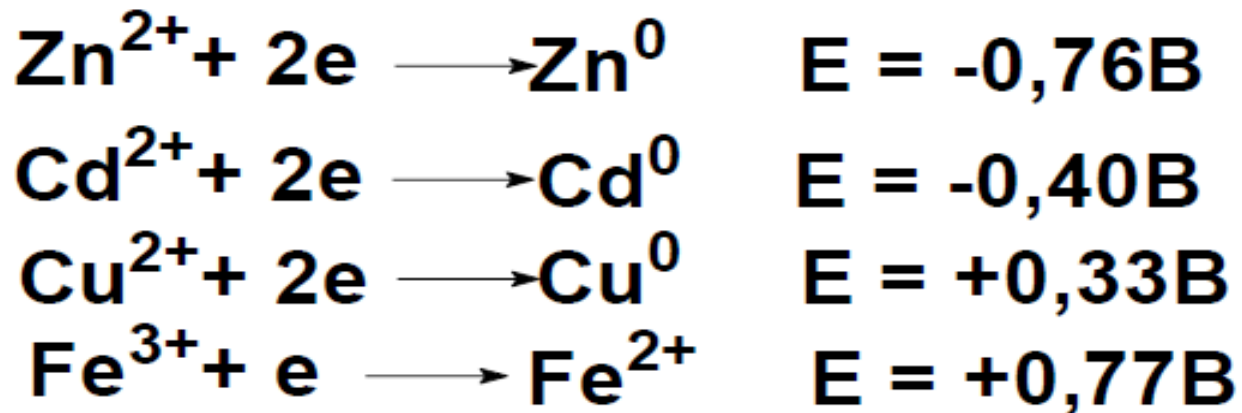


$$E_{\text{н}} = - 0,763 \text{ В}$$

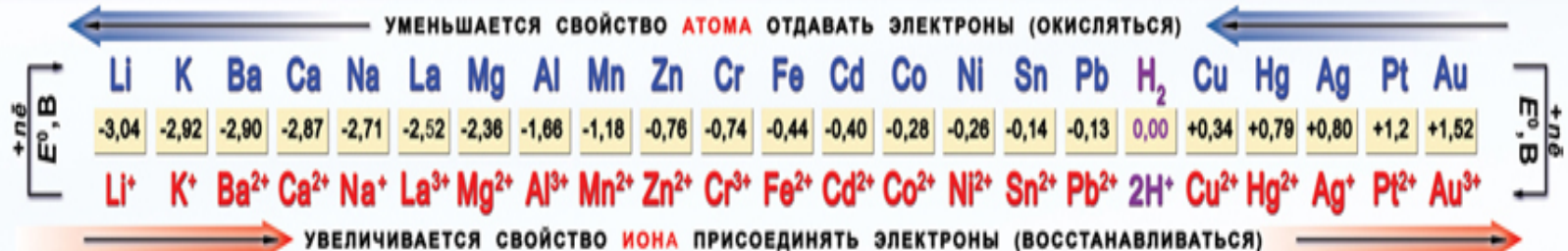


$$E_{\text{нр}} = 0,34\text{В}$$

## 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<sup>-1</sup>.К<sup>-1</sup>;

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

**F** – Фарадей саны, 9,65.10<sup>4</sup> Кл;

**E** – тепе-теңдік электродтық потенциал;

**E**<sup>0</sup> – 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:  $a = f \cdot [\text{Ox}]$ ;  $a = f \cdot [\text{Red}]$ ;

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

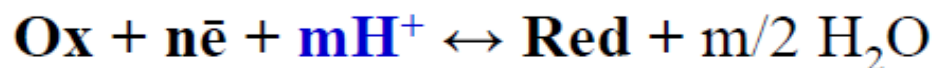
$E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}}$  шамасы  $E^{01}$  жүйенің **формальды потенциалы** - деп аталады.

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

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

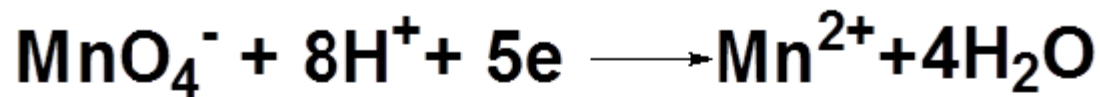
## $E^0$ шамасына әсер ететін факторлар

### ❖ Орта рН-ы



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

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

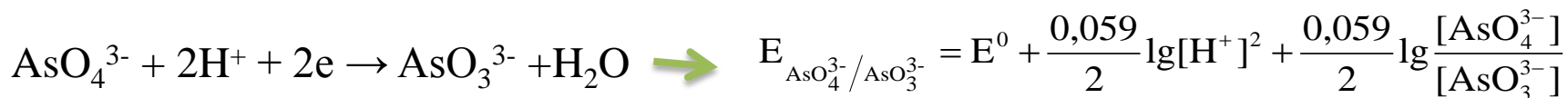
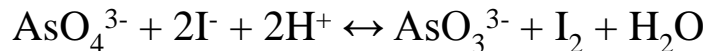


$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

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

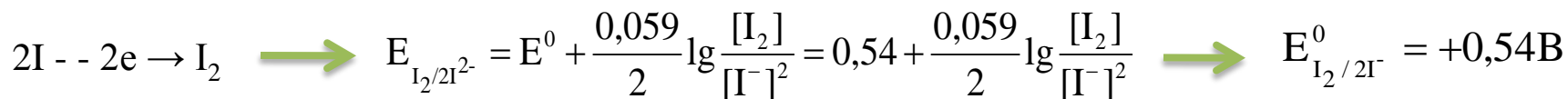
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - 0,059/5 \cdot 8 \text{pH}$$

## 2) Ерітінді рН-ның әсері (мысалдар).



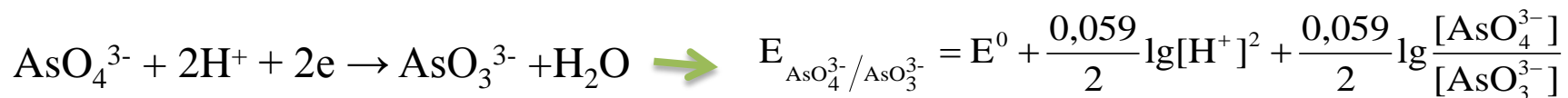
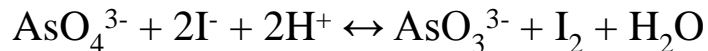
$$E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{H}^+]^2 \quad (2)$$

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



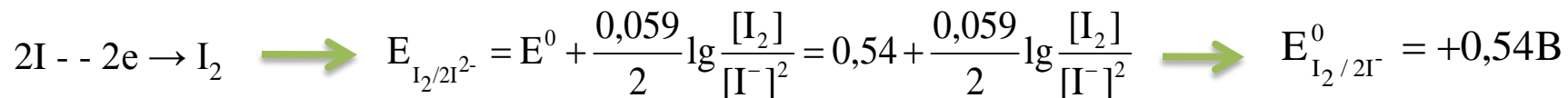
б)  $[\text{H}^+] = 10^{-9} \text{ М}$  болғанда сілтілік ортада формальды потенциал (2) формула бойынша:

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



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

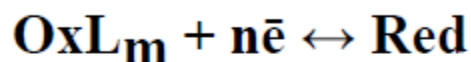
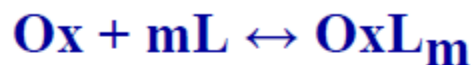
$$\text{B) } E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}}^0 = 0,56 \text{ В, } [\text{H}^+] = 10 \text{ М болғанда} \rightarrow E^{01} = 0,56 + \frac{0,059 \lg 10^2}{2} = 0,62 \text{ В.}$$



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



❖ Бәсекелес комплекстүзілу реакциялары



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

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

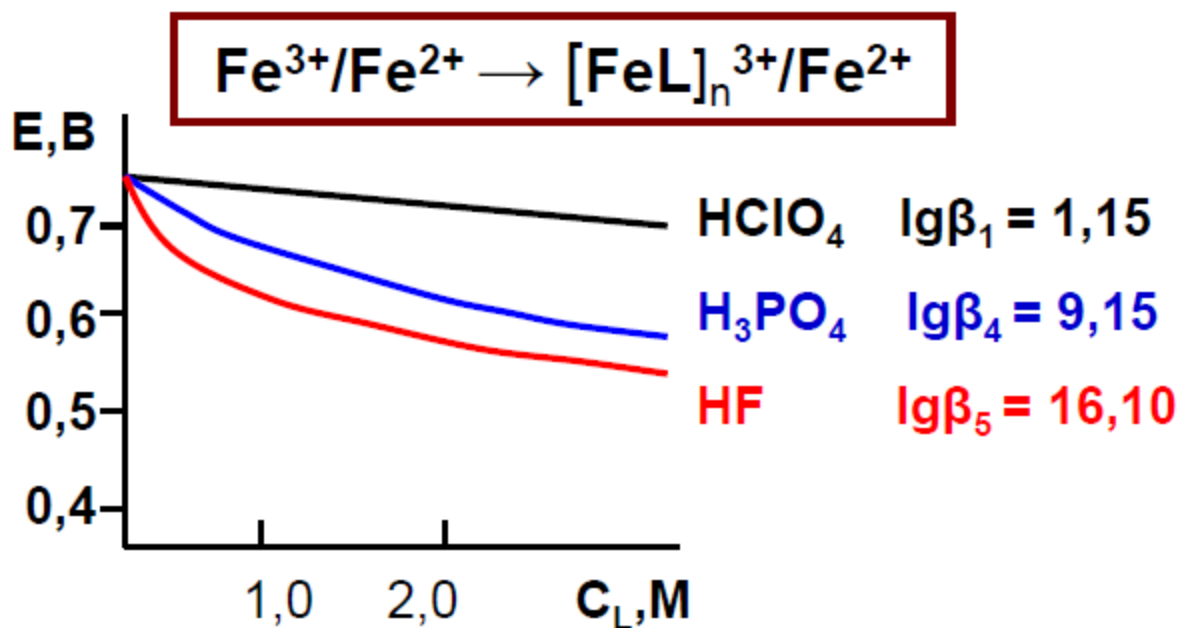
$$= E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{L}]^m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}]}$$

---

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

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

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



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

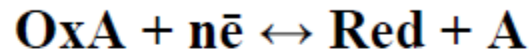
$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{\beta_m [\text{L}]^m [\text{Red}]}$$

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

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

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

❖ Бәсекелес нашар еритін қосылыстар түзілу



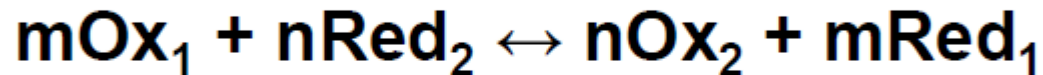
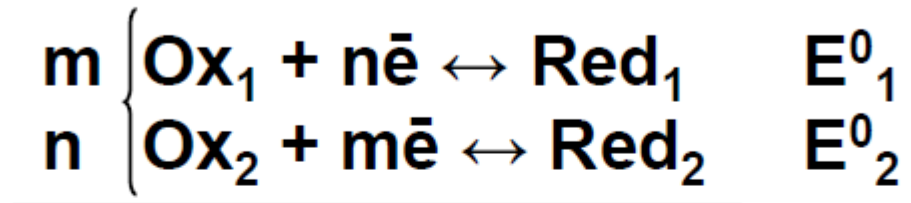
$$K^s_{\text{OxA}} = [\text{Ox}][\text{A}] \longrightarrow [\text{Ox}] = K^s_{\text{OxA}}/[\text{A}]$$

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

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

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

**Реакцияның бағыты мен тереңдігі қалай анықталады?**



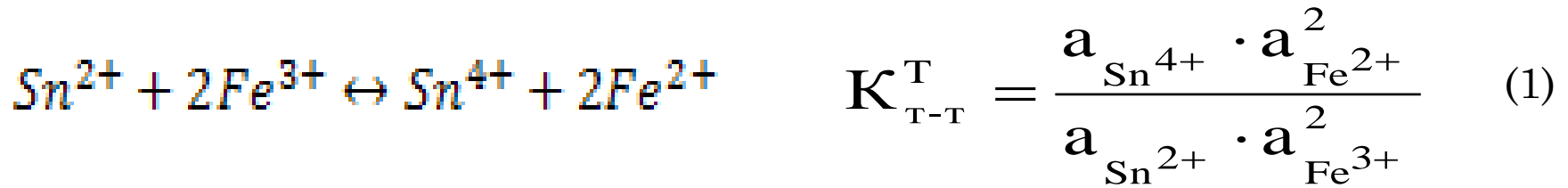
$$\text{ЭҚК} = \Delta E = E^0_1 - E^0_2$$

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

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

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

## Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігінің константасы



$$\text{Sn}^{2+} - 2e \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} \quad E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}$$



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

Химиялық динамикалық тепе-теңдік жағдайында:

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

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

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

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

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

### 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.

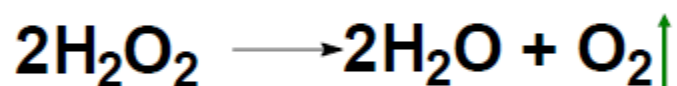
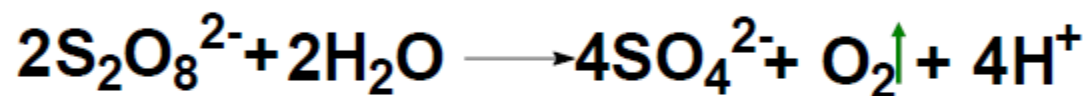
$$\text{ЭҚК} = E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0$$

ЭҚК > 0 - реакция тура бағытта өз бетімен жүреді.

ЭҚК < 0 - реакция кері бағытта өз бетімен жүреді.

## Тотықтырғыштар

$\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$





## *Тотықсыздандырғыштар*

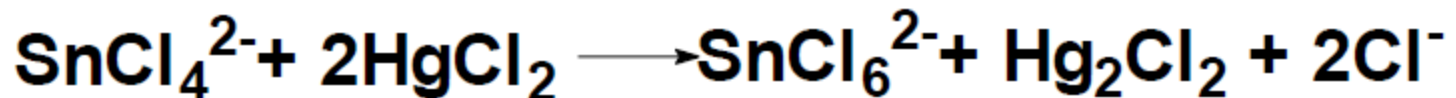
**Металдар: Zn, Al, Cd, Pb, Ni, Ag**

### **Металдық редукторлар:**

*Zn, Hg – Джонс редукторы;*

*Ag, HCl – Вальден редукторы*

**SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, [SnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>**



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

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

---

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

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

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