

Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігі

- 1.Тотығу-тотықсыздану потенциал.
- 2.Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігінің константасы.
- 3.Тотығу-тотықсыздану реакцияның бағытын анықтау.
- 4.Тотығу-тотықсыздану потенциалға әртүрлі факторлардың әсері.

Әрекеттесетін заттардың біреуінен екіншісіне электрондардың ауысуы нәтижесінде тотығу дәрежелері өзгеріп жүретін реакцияларды *тотығу – тотықсыздану, не редокс реакциялар дейді.*

Электрондарды қосып алатын бөлшектер *тотықтырғыштар* деп аталады, өздері *тотықсызданады.* Электрондарды беріп жіберетін бөлшектер *тотықсыздандырғыштар* деп аталады, өздері *тотығады.*



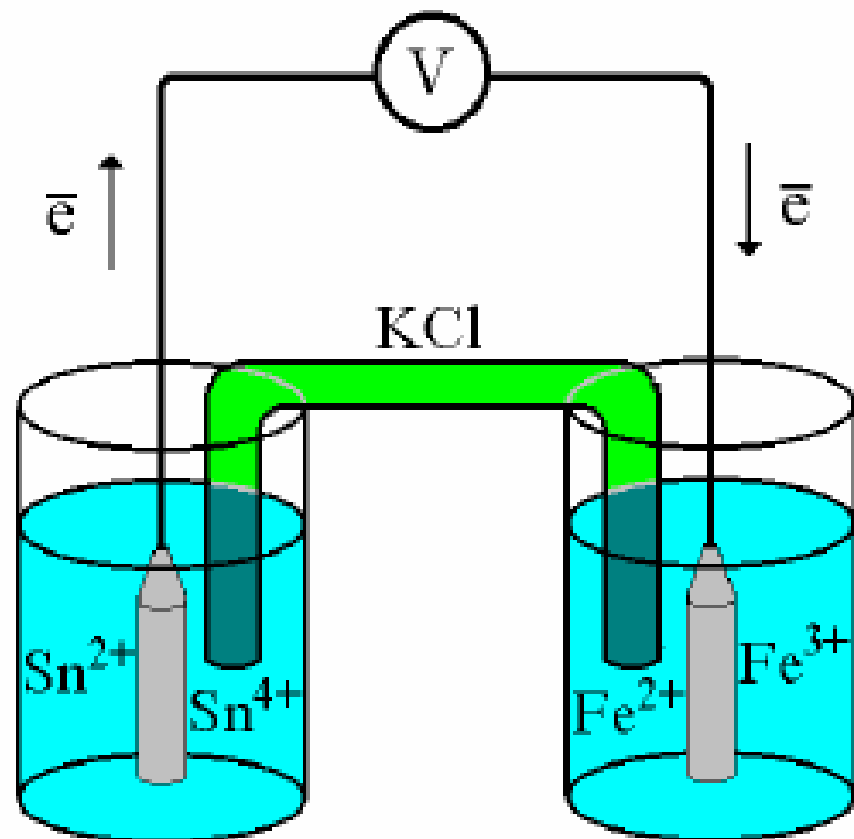


Рис. 7.1. Схематическое изображение гальванического элемента

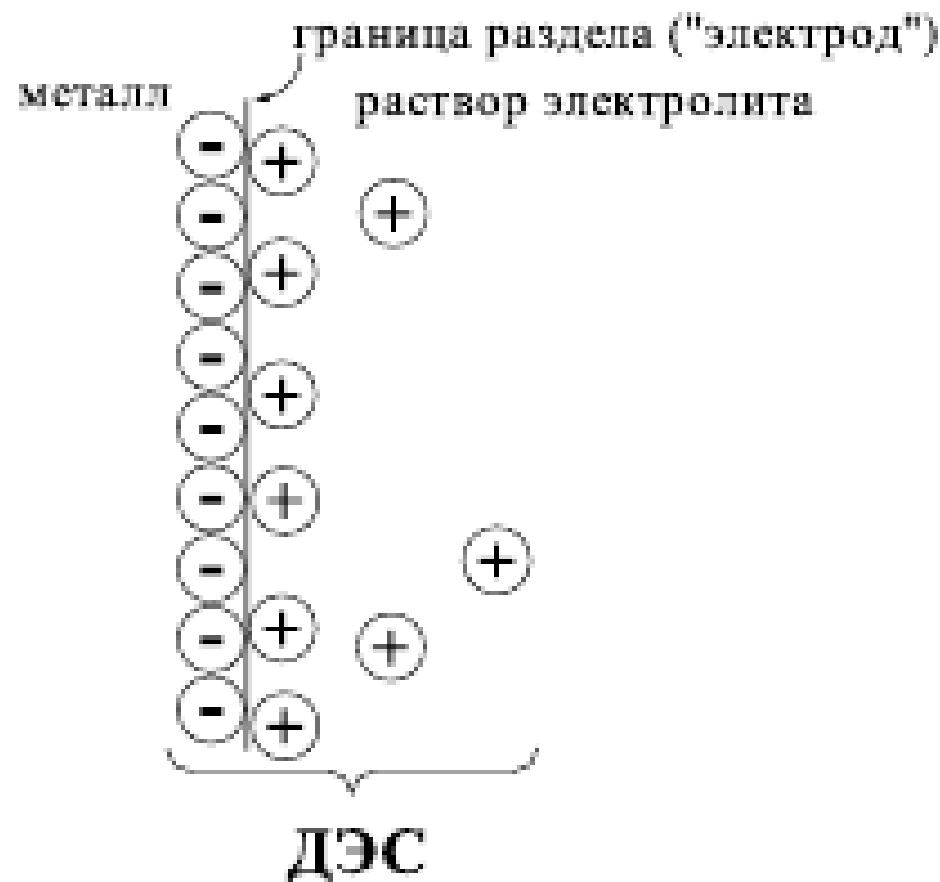
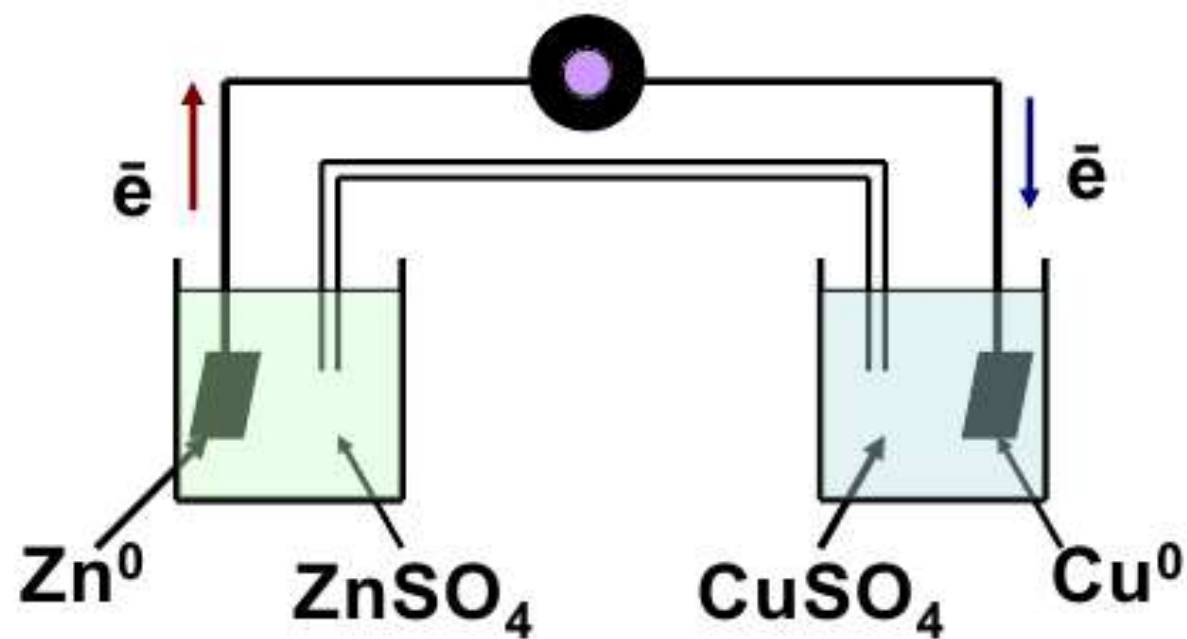


Рис. 7.2. Возникновение электродного потенциала

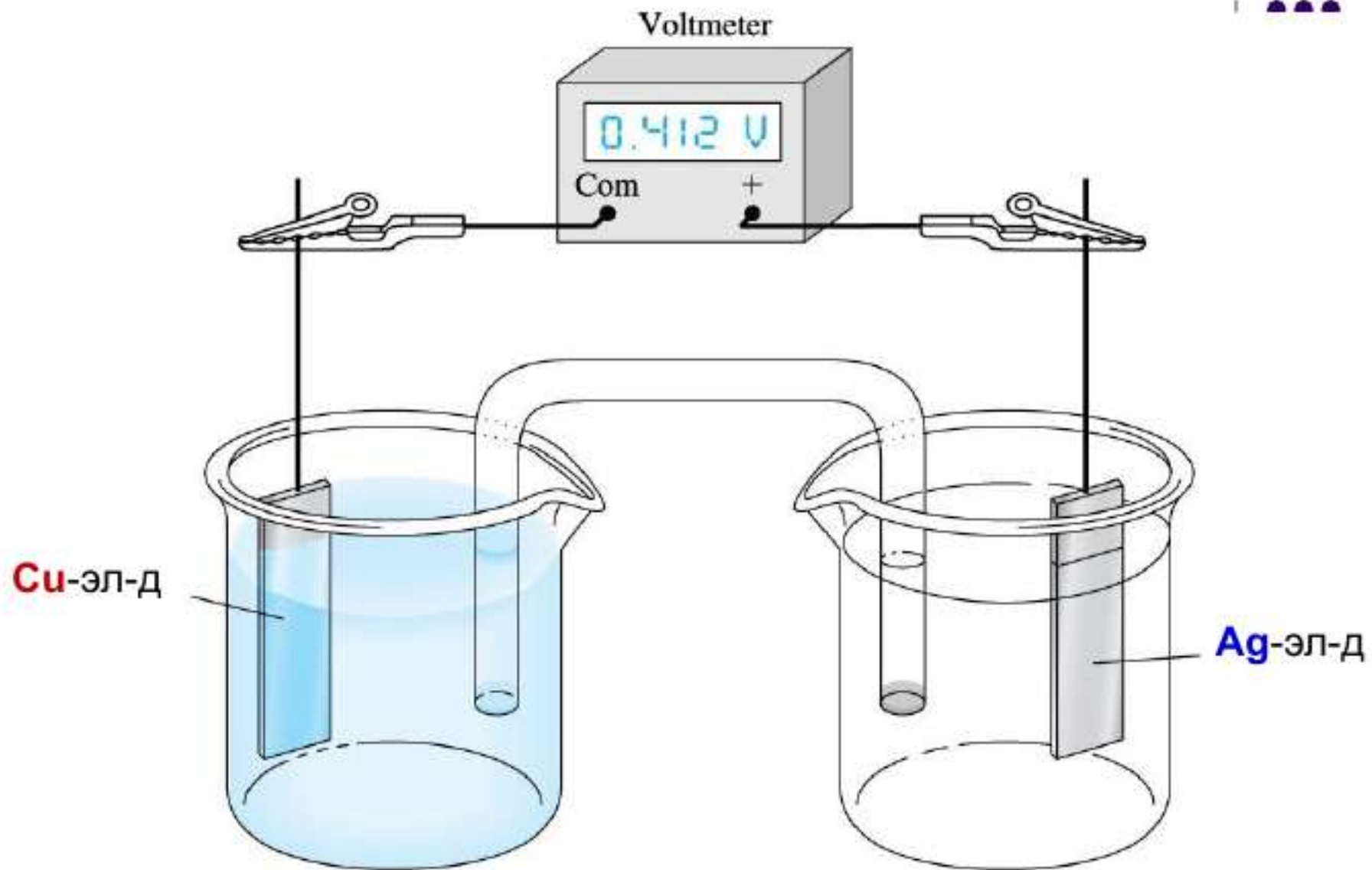
Электрохимическая ячейка



$$E_{\text{л}} = -0,763 \text{ B}$$



$$E_{\text{пр}} = 0,34 \text{ B}$$



$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.0200 \text{ M}$$

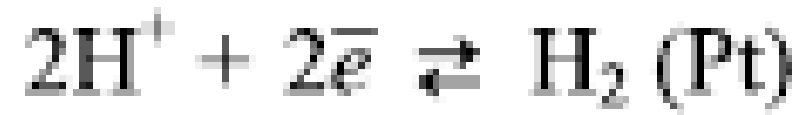
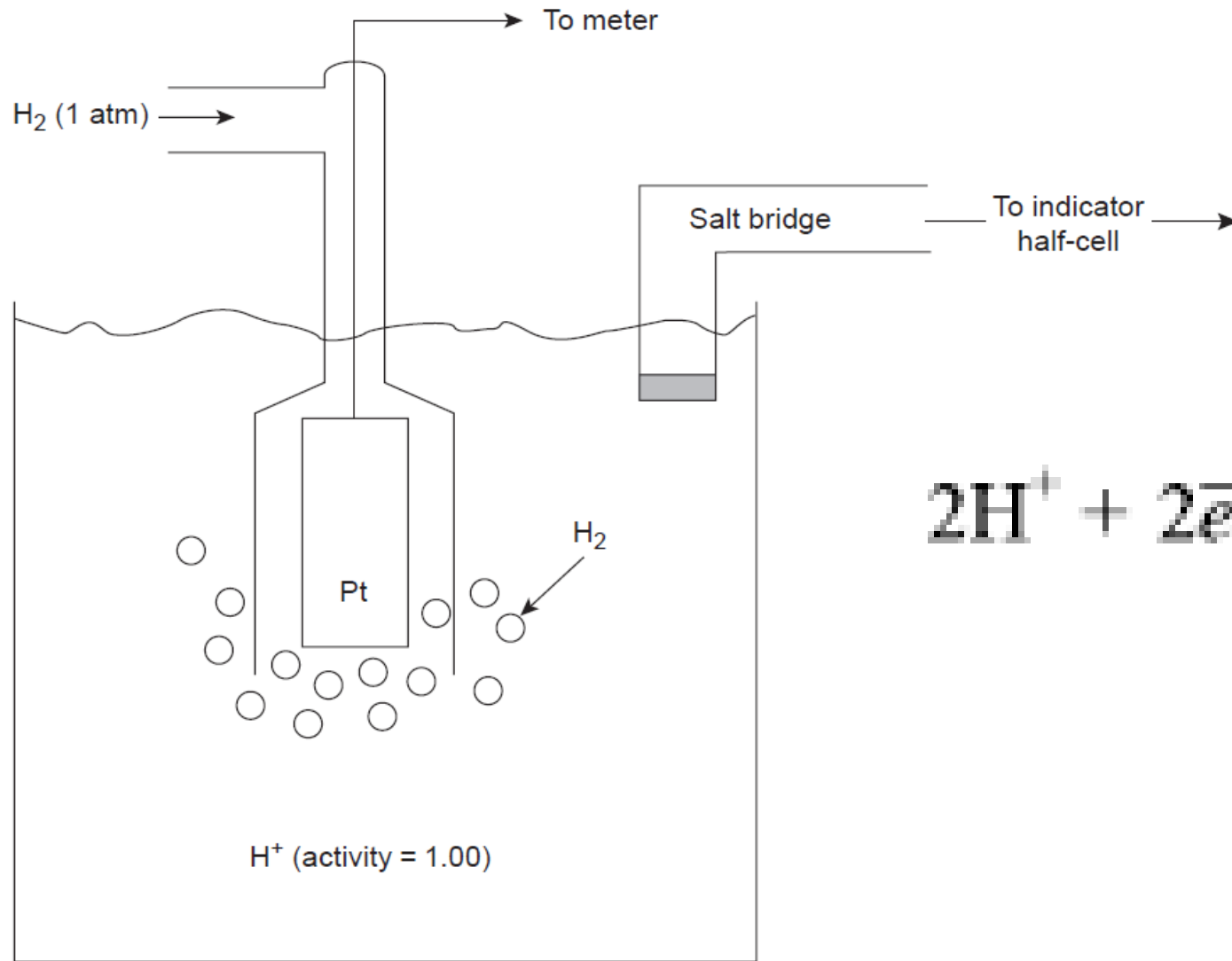
$$E_{\text{left}} = 0.2867 \text{ V}$$

$$[\text{Ag}^{+}] = 0.0200 \text{ M}$$

$$E_{\text{right}} = 0.6984 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{right}} - E_{\text{left}} = 0.6984 - 0.2867 = 0.412 \text{ V}$$

Салыстырмалы электрод-стандартты сутек электроды

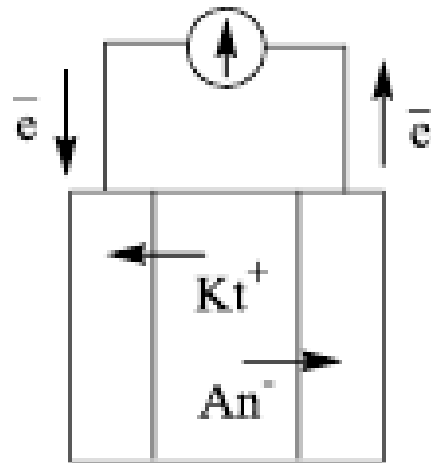


Если в электрохимической ячейке протекают электрохимические реакции, то в зависимости от режима работы она может быть:

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА

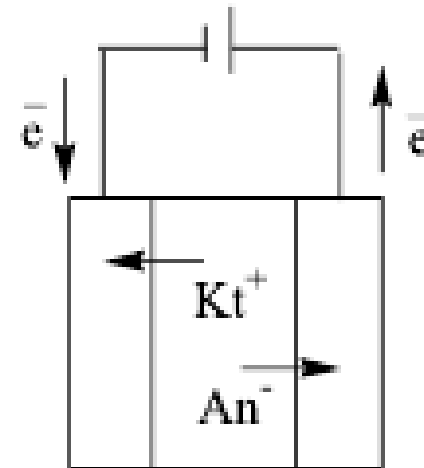
гальванический
элемент

энергия химической реакции
превращается в электрическую



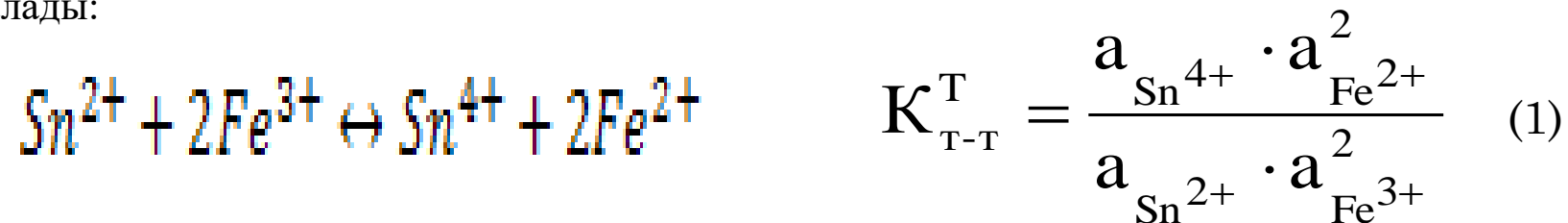
электролитическая
ячейка

электрическая энергия, передаваемая
извне, преобразуется в химическую



Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігінің константасы

Қайтымды тотығу-тотықсыздану реакцияларының тепе-теңдігі тепе-теңдік константасымен сипатталады:



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

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

Химиялық динамикалық тепе-теңдік жағдайында: $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

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

Осы теңдікті түрлендіреміз:

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

немесе (1) теңдеуді ескере отырып былай жазуға болады:

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

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

Тотығу-тотықсыздану реакцияның бағытын анықтау

Әдетте тепе-теңдік константасы реакция бағытын 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 бағытын жүйенің электрқозғауыш күшінің таңбасымен анықталады.

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

$\text{ЭКК} > 0$ - реакция тура бағытта жүреді.

$\text{ЭКК} < 0$ - реакция кері бағытта жүреді.



Пример 7.2. *Определить, может ли самопроизвольно протекать при стандартных условиях реакция окисления иодид-ионов ионами Fe^{3+} .*



$$\Delta E^0 = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{I_2/2I^-} = 0,771 - 0,536 = 0,235V$$

Данная реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении.



Немецкий химик
Герман Вальтер
Нернст

Нернст теңдеуі

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^a}{b a_{Red}}$$

R - газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$),
F - постоянная Фарадея ($96485 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$),
n - число переданных электронов,
T - температура (в К)
 E^0 - стандартный потенциал (В)
E - равновесный потенциал

$$T = 298 \text{ K}$$

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}^a}{b a_{Red}}$$

Мысалы:



$$E = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}$$

Тотығу-тотықсыздану потенциалға 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.

Іс жүзінде белсенділікпен емес, тотыққан және тотықсызданған редоксжұп формасының аналитикалық тепе-теңдік концентрациясын қолданған ыңғайлы:

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

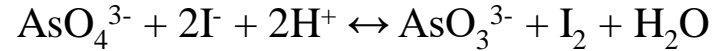
$$E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} \quad \text{шамасы } E^{01} \text{ формальды потенциалы деп аталады.}$$

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

Онда, иондық күшті ескере отырып реалды ерітінділер үшін Нернст теңдеуін былай көрсетеміз:

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

2) Ерітіндінің рН-ның әсері.



$$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{H}^+]^2 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

Бұл теңдеуде ерітінді қышқылдығын ескергенде формальды потенциал мынаған тең:

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

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

Екінші жарты реакция үшін

$$2\text{I}^- - 2e \rightarrow \text{I}_2 \rightarrow E_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} = 0,54 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \rightarrow E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = +0,54 \text{ В}$$

Қорытынды: Екі жарты реакцияның потенциалдарын салыстыру қышқыл ортада тотығу-тотықсыздану реакциясы тура бағытта жүретінін көрсетеді.

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

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

Қорытынды: Сілті ерітіндідегі $\text{I}_2/2\text{I}^-$ жұбының стандартты потенциалы мен $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ редокс жұбының формальды потенциалын салыстыру қарастырылып отырған тотығу-тотықсыздану реакциясы кері бағытта жүретінін көрсетеді.

3) Тұнба түзілудің әсері $\text{Ag}^0 - e \rightarrow \text{Ag}^+$ жарты реакциясын алайық:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+]$$

a) тотыққан форма - тұнба $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$

$$K_s^0 = [\text{Ag}^+] * [\text{Cl}^-] - \text{ерігіштік көбейтіндісі} \longrightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_{s\text{AgCl}}^0}{[\text{Cl}^-]} \longrightarrow E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \frac{K_{s\text{AgCl}}^0}{[\text{Cl}^-]}$$

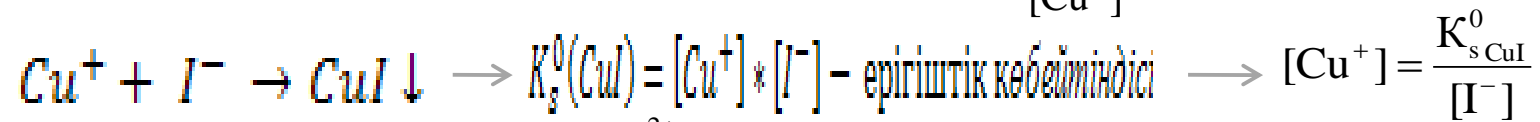
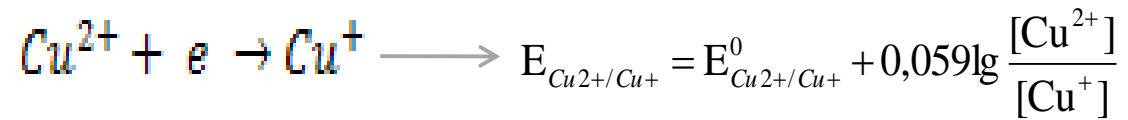
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg K_{s\text{AgCl}}^0 - 0,059 \lg[\text{Cl}^-]$$

Тұнба түзілу шартында бұл жұптың формальды потенциалы:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{01} = E^0 + 0,059 \lg K_{s\text{AgCl}}^0 = 0,8 + 0,059 \lg 10^{-10} \longrightarrow E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{01} = 0,22\text{В}$$

Қорытынды: Жұптың формальды потенциалы тотыққан форманы тұндырғанда, редоксжұптың тотықсыздану қасиеті бірден төмендейтінін көрсетеді.

б) тотықсызданған форма - тұнба $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ жұпты қарастырамыз.



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{K_s^0} \longrightarrow$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 - 0,059 \lg K_s^0 + 0,059 \lg [\text{Cu}^{2+}] * [\text{I}^-]$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{01} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 - 0,059 \lg K_s^0(\text{CuI}) \longrightarrow E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,15\text{В} \quad K_s^0(\text{CuI}) = 10^{-11}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{01} = 0,15 - 0,059 \lg 10^{-11} = 0,788\text{В}$$

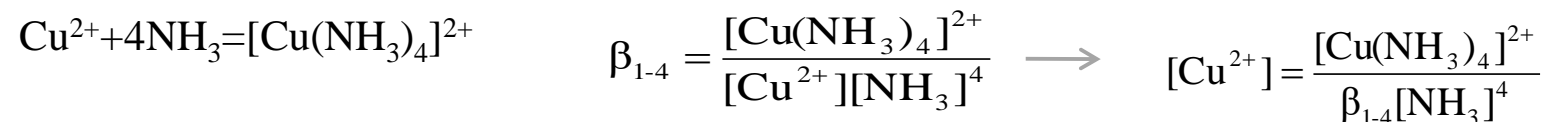
$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,15\text{В} \longrightarrow E^{01}(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = +0,788\text{В}$$

Қорытынды: егер тотықсызданған форма тұнба түзетін болса, берілген тотығу-тотықсыздану жұптың тотықсызданған қасиеті артады (тотыққан қасиеті кемиді)

4) Комплекстүзілудің әсері

Редокс жұптың тотығу-тотықсыздану потенциалына сонымен қатар бір форманы комплекске байланыстыру елеулі әсерін тигізеді.

а) тотыққан форма – комплекс болсын. $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ редокс жұбын аммиакты ерітіндіде аламыз.



$$E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,058 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,058 \lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^+] \cdot \beta \cdot [\text{NH}_3]^4}$$

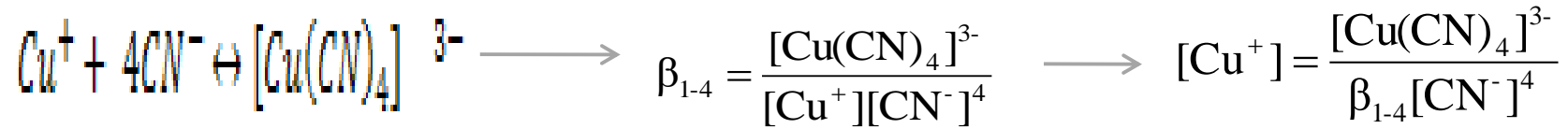
Алынған теңдеуді түрлендіреміз:

$$E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,058 \lg \frac{1}{\beta} + 0,058 \lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]^4}$$

$$E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}^{2+}}^{01} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,058 \lg \frac{1}{\beta} = 0,15 + 0,058 \lg \frac{1}{10^{13}} = -0,60\text{В}$$

Қорытынды: егер жұптың тотыққан түрі комплекске байланысса, онда жұптың тотығу-тотықсыздану потенциалы бірден оң жаққа ығысады және редоксжұптың тепе-теңдік потенциалы теріс жағына ығысады.

б) Тотықсызданған жұп - комплекс. $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ цианидті ерітіндіде



$$E_{\text{Cu}^{2+}/[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,058 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,058 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}] \beta [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}}$$

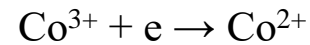
$$E_{\text{Cu}^{2+}/[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,058 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,058 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}] \beta [\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,058 \lg \beta + 0,058 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}}^{01} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,058 \lg \beta = 0,15 + 0,058 \lg 10^{27} = +1,72 \text{ B}$$

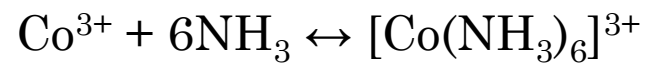
Қорытынды: Егер тотыққан форма тұнбаға байланысса, онда жұптың тотығу-тотықсыздану потенциалы бірден оң жаққа ығысады және редокс жұптың тотығу қасиеттері елеулі өседі.

в) Комплекс – тотыққан және тотықсызданған формалар.



$$E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,84\text{В}$$

аммиакты ерітіндіде Co^{3+} және Co^{2+} аммиакты комплекстердің түзілуі нәтижесінде бола алады:



$$\beta_1 = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^6} = 10^{33}$$



$$\beta_2 = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6} = 10^5$$

$$E_{\frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}} = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 + 0,059\lg \frac{\beta_2}{\beta_1} + 0,059\lg \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}$$

$$E_{\frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}} = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 + 0,059\lg \frac{\beta_2}{\beta_1} = 1,84 + 0,059\lg \frac{10^5}{10^{33}} = 0,22\text{В}$$

Қорытынды: Егер екі форма да комплекске байланысса және тотыққан форма тотықсызданған формаға қарағанда тұрақтылау комплекс түзсе, онда редокс жұптың тотықтыру қасиеттері көбінесе төмендейді.

Өзіндің жұмыс:

- Сапалық талдауда тотығу-тотықсыздану реакцияларының қолданылуы.
- Тотығу-тотықсыздану реакцияларын теңестіру әдістері (қайталау).

Ұсынылатын әдебиеттер:

1. Сағадиева К.Ж., Бадавамова Г.Л. "Аналитикалық химияның теориялық негіздері". Алматы, 1994, 213 б.
2. Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия. Алматы, Экономика, 2011. 474 б.
3. Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003, 217 б.

Классификация окислителей и восстановителей по силе согласно величинам E^0

	E^0 , В	Примеры
сильные окислители	> 1,4	$S_2O_8^{2-}$, MnO_4^- , Au^{3+} , Ce^{4+} , Co^{3+} , F_2
окислители средней силы	от 1,0 до 1,4	MnO_2 , Cl_2 , $Cr_2O_7^{2-}$, Br_2 , IO_3^-
слабые окислители	от 0,5 до 1,0	Ag^+ , Fe^{3+} , I_2 , Cu^+ , ClO_3^-
слабые восстановители	от 0 до 0,5	Sn^{2+} , H_2S , $S_2O_3^{2-}$, $HCHO$, Cu , $[Fe(CN)_6]^{4-}$
восстановители средней силы	от -0,6 до 0	Fe , Cd , $N_2H_5^+$, Ni , Pb
сильные восстановители	< - 0,6	Zn , Al , Na

Окислители и восстановители, применяемые в аналитической практике

Окислители:

хлорная и бромная вода, H_2O_2 , Na_2O_2 , KClO_3 ,
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_3 , NaClO , NaBiO_3 , Pb_3O_4 ,
 PbO_2 , Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KIO_3 , NaBrO_3 ,
«царская водка»

Восстановители:

металлические Fe, Zn и Al, H_2O_2 , SnCl_2 , H_2S , H_2SO_3 ,
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HI