

№ 10 Дәріс

Тотығу-тотықсыздану потенциалға әртүрлі факторлардың әсері

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:

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

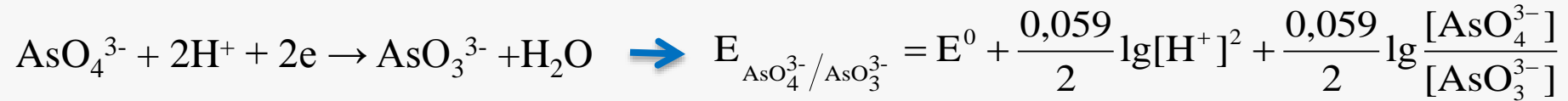
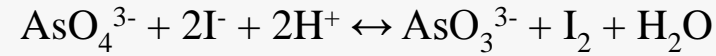
шамасы E^{01} формальды потенциалы деп аталады.

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

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.

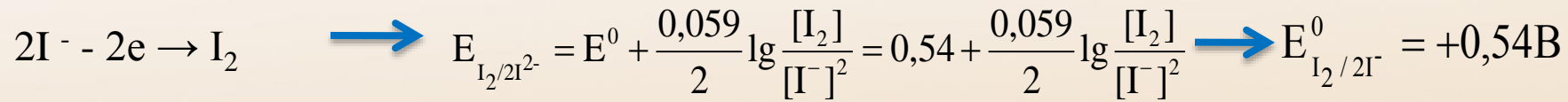


Бұл теңдеуде ерітінді қышқылдығын ескергенде формальды потенциал мынаған тең:

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

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

Екінші жарты реакция үшін



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

Рахымбай бұл реакциясы кері бағытта жүретінін көрсетеді.

3) Тұнба түзілудің әсері

$\text{Ag}^0 - e \rightarrow \text{Ag}^+$ жарты реакциясын алайық:

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

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

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

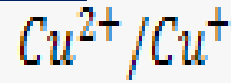
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg K_s^0 - 0,059 \lg[\text{Cl}^-]$$

Тұнба түзілу шартында бұл жұптың формальды потенциалы:

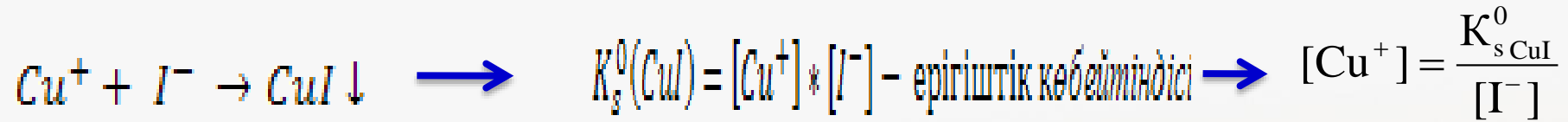
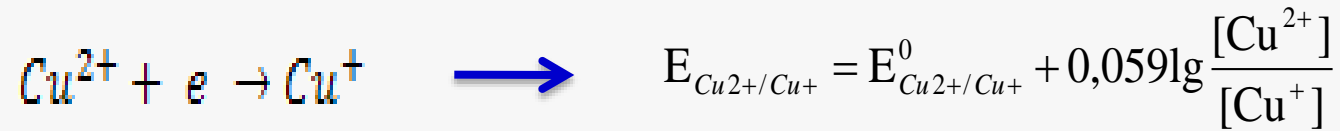
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{01} = E^0 + 0,059 \lg K_s^0 = 0,8 + 0,059 \lg 10^{-10} \rightarrow E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{01} = 0,22\text{В}$$

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

б) тотықсызданған форма - тұнба



жұпты қарастырамыз.



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,0591 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{K_s^0} \rightarrow E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 - 0,0591 \lg K_s^0 + 0,0591 \lg [\text{Cu}^{2+}] * [\text{I}^-]$$

$$E^{01}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 - 0,0591 \lg K_s^0(\text{CuI}) \rightarrow E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,15\text{В} \quad K_s^0(\text{CuI}) = 10^{-11}$$

$$E^{01}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,15 - 0,0591 \lg 10^{-11} = 0,788\text{В}$$

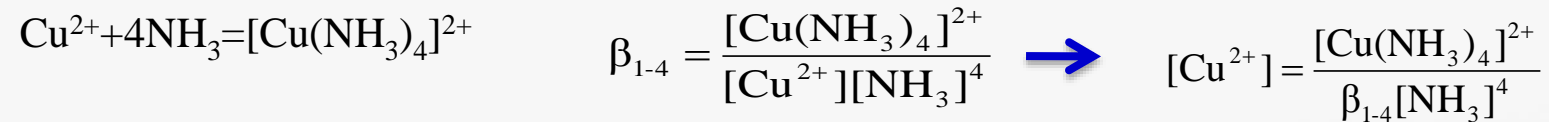
$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0,15\text{В} \rightarrow E^{01}(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = +0,788\text{В}$$

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

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.



$$E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}^{+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^0 + 0,0581 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{+}]} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^0 + 0,0581 \lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{+}] \cdot \beta \cdot [\text{NH}_3]^4}$$

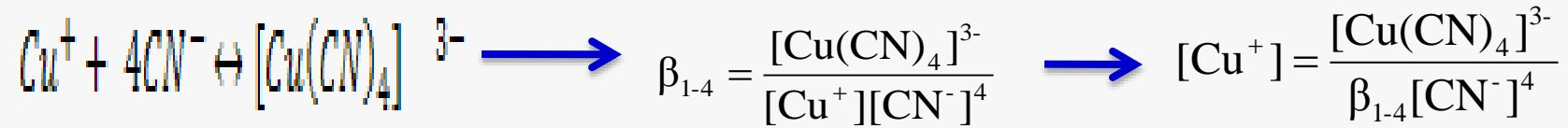
Алынған теңдеуді түрлендіреміз:

$$E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}^{+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^0 + 0,0581 \lg \frac{1}{\beta} + 0,0581 \lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{+}][\text{NH}_3]^4}$$

$$E_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}^{2+}}^{01} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}^0 + 0,0581 \lg \frac{1}{\beta} = 0,15 + 0,0581 \lg \frac{1}{10^{13}} = -0,60 \text{В}$$

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

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



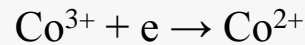
$$E_{\text{Cu}^{2+}/[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,0581\text{g} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,0581\text{g} \frac{[\text{Cu}^{2+}]\beta[\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,0581\text{g}\beta + 0,0581\text{g} \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}}^{01} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,0581\text{g}\beta = 0,15 + 0,0581\text{g}10^{27} = +1,72\text{B}$$

Қорытынды: Егер тотықсызданған 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:



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



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

$$E_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 + 0,0591\text{г} \frac{\beta_2}{\beta_1} + 0,0591\text{г} \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}$$

$$E_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 + 0,0591\text{г} \frac{\beta_2}{\beta_1} = 1,84 + 0,0591\text{г} \frac{10^5}{10^{33}} = 0,22\text{В}$$

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

Ұсынылатын әдебиеттер:

1. 1 Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия. Оқулық. Алматы, Экономика. 2011.- 474 б.
2. 2 Исмаилова А.Г., Злобина Е.В., Долгова Н.Д. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. Алматы: Қазақ университеті, 2012. - 102б.
3. 3 Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003, 217 б.
4. 4 Аргимбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 208б
5. 5 Исмаилова А.Г. Қоршаған орта объектілерін талдаудағы химиялық және аспаптық әдістер. Алматы: Қазақ университеті, 2018. - 156б
6. 6 Под редакцией академика Ю. А. Золотова. Основы аналитической химии. М.: Академия. 2014. - 400б