




№ 9 Дәріс

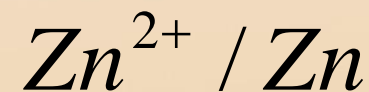
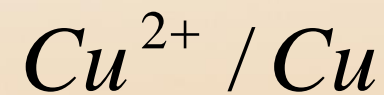
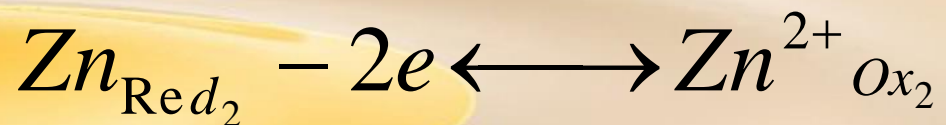
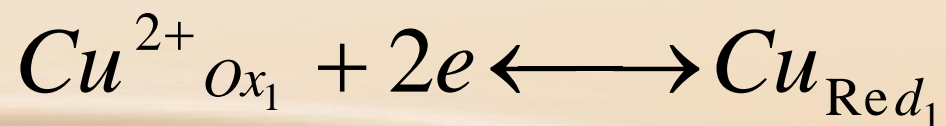
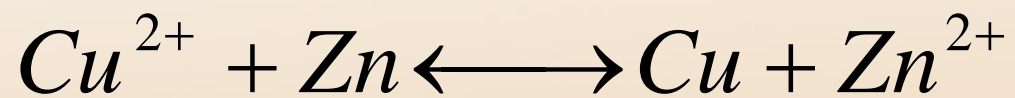
**Тотығу-тотықсыздану реакциялардың тепе-теңдігі.
Тотығу-тотықсыздану потенциал. Нернст теңдеуі.**

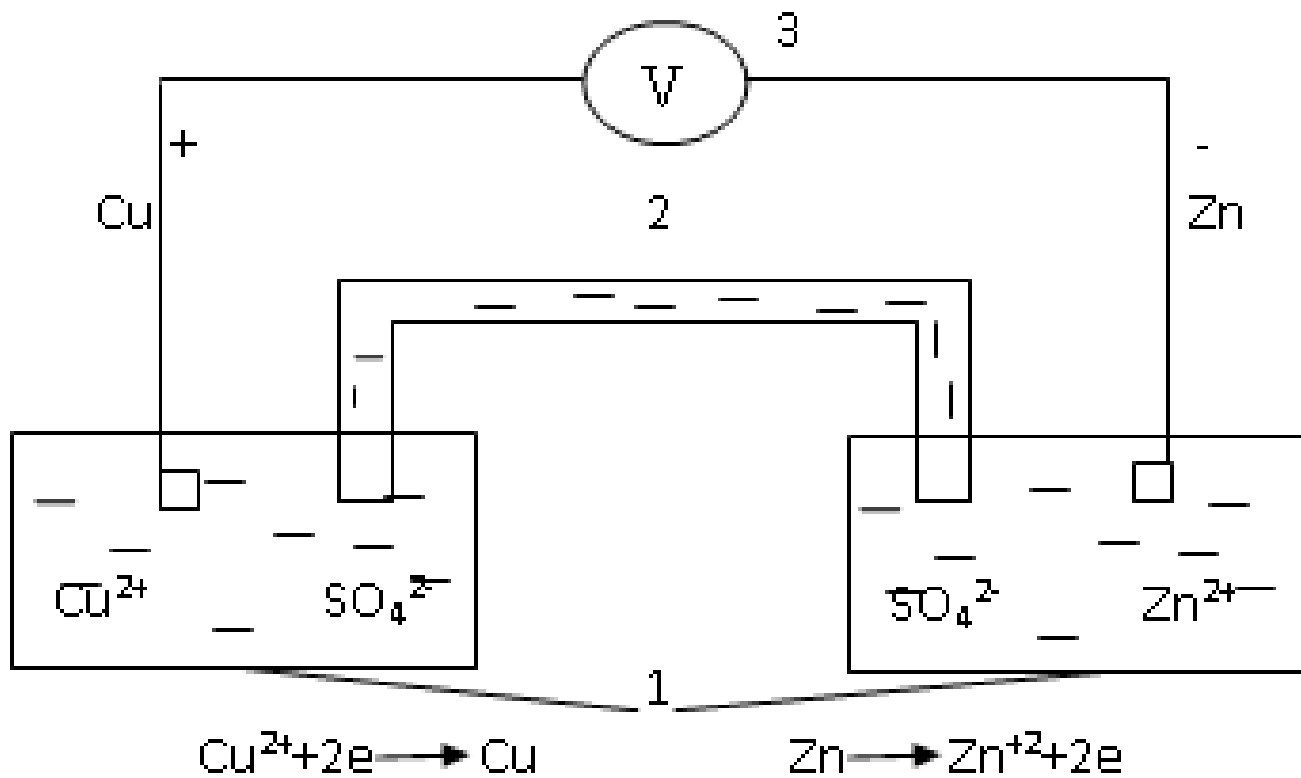


Эрекеттесетін заттардың біреуінен екіншісіне электрондардың ауысуы нәтижесінде тотығу дәрежелері өзгеріп жүретін реакцияларды тотығу – тотықсыздану, не редокс реакциялар дейді.

Электрондарды қосып алатын бөлшектер тотықтырғыштар деп аталады, өздері тотықсызданады.

Электрондарды беріп жіберетін бөлшектер тотықсыздандырғыштар деп аталады, өздері тотығады.





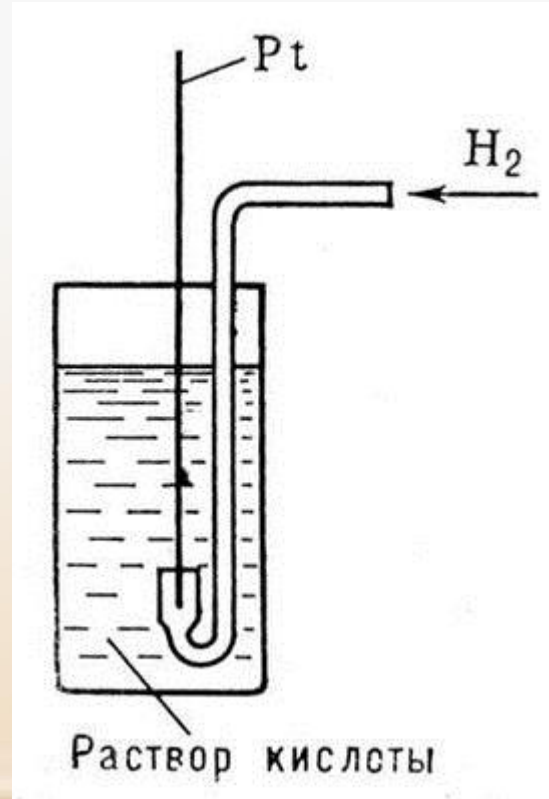
*Гальваникалық элемент.
 1-жартылай элементтер.
 2-тұзды көпірше.
 3-вольтметр*


Гальваникалық элементте химиялық энергия электр энергиясына айналады.

(+) Cu / Cu²⁺ // Zn²⁺ / Zn (-).

ЭҚК-электр қозғағыш күш

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




$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

E – тотығу – тотықсыздану жұбының реалды (тепе – теңдік) потенциалы, В;


E^0 – стандартты тотығу – тотықсыздану потенциалы, В.

R – әмбебап газды тұрақтылық, 8,314 Дж/К · моль тең;

F – Фарадей саны, 96500 Кл тең;

n – тотығу-тотықсыздану жартылай реакциясына қатысатын электрондар


саны;



a_{ox} , a_{red} – заттың тотыққан және тотықсызданған түрлерінің активтік концентрациялары.


$$a_{Ox} = a_{Red} = 1$$


$$\ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = 0, \quad E = E^0$$



Нернст теңдеуіндегі тұрақты шамалардың мәндерін қойып және натуралды логарифмді ондық логарифмге ауыстырсақ, онда 25⁰ С үшін бұл теңдік келесі түрде жазылады

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

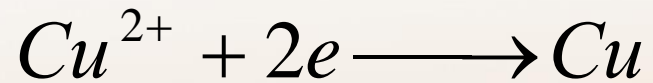
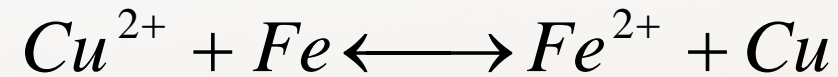
Сұйытылған ерітінділер үшін активтіктердің орнына тепе-теңдік концентрацияларды қолдануға болады


$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]^x}{[Red]^y}$$

Тотығу-тотықсыздану реакциялардың бағытын электр қозғауыш күшінен және тепе-теңдік константасынан анықтауға болады.

ЭҚК >0 реакция тура бағытты жүреді,

ЭҚК <0 – кері реакция жүреді.



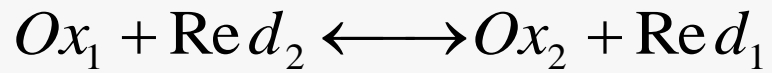
$$E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0.44V$$



$$E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0.34V$$

Мыс ионы – тотықтырғыш, темір – тотықсыздандырғыш.

$$\text{Э.Қ.К.} = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}} = 0.34 - (-0.44) = 0.78 \text{ V} > 0$$



$$K_{t-t}^0 = \frac{a_{Ox_2} \cdot a_{Red_1}}{a_{Ox_1} \cdot a_{Red_2}}$$

$$E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_2/Red_2}$$

$$E_{Ox_1/Red_1}^0 + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} = E_{Ox_2/Red_2}^0 + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}$$

тепе-тендік жағдайда

$$E_{Ox_1/Red_1}^0 - E_{Ox_2/Red_2}^0 = \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{Ox_2} \cdot a_{Red_1}}{a_{Ox_1} \cdot a_{Red_2}} = \frac{0.059}{n} \lg K_{t-t}^0$$



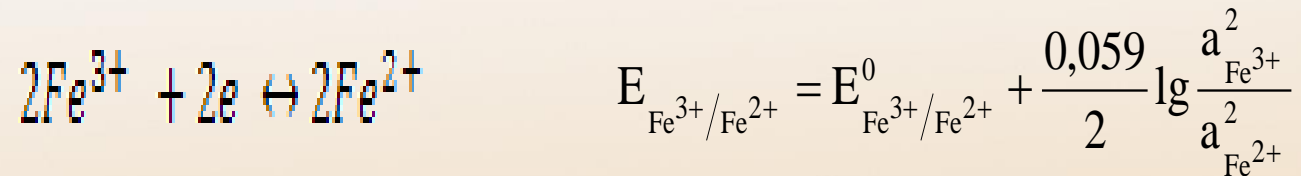
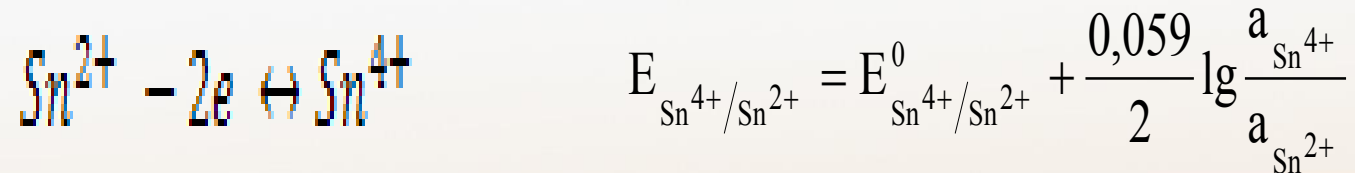
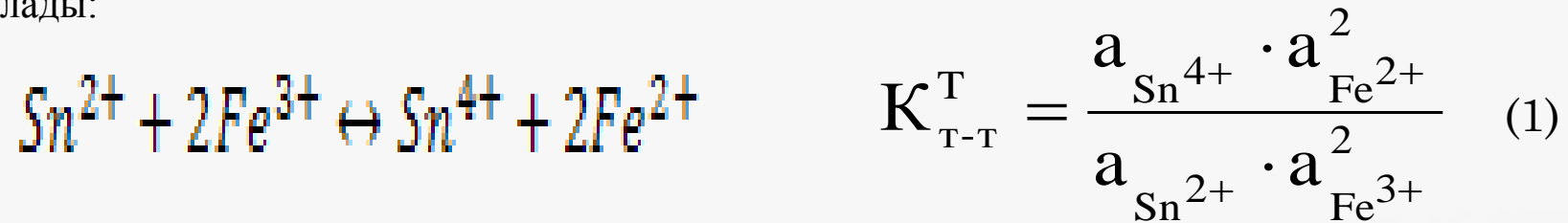
Мұнда n – толық тотығу-тотықсыздану реакцияға қатысатын жалпы электрон саны.

$$\lg K_{t-t}^0 = \frac{n(E_{Ox_1/Red_1} - E_{Ox_2/Red_2})}{0.059}$$



Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігінің константасы

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



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:

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

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

Тепе-теңдік константаның шамасы тотығу-тотықсыздану реакцияның бағытын және терендігін көрсетеді:

$K_{\text{T-T}}^0 > 1$ – реакция тура бағытта жүреді

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

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

$K_{\text{T-T}}^0 \geq 10^8$ – реакция аяғына дейін жүреді

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