



ХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ

**Дәріс тақырыбы: ТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ РЕАКЦИЯНЫҢ БАҒЫТЫНА
ӘСЕР ЕТЕТІН ЖАҒДАЙЛАР. ТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ ПОТЕНЦИАЛЫ.
НЕРНСТ ТЕҢДЕУІ. ТИТРИМЕТРЛІК ТАЛДАУДАҒЫ ТОТЫҒУ-ТОТЫҚСЫЗДАНУ
РЕАКЦИЯЛАРЫ.**

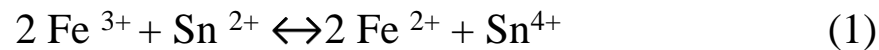
Минажева Гүлшарат Салауатқызы – педагогика ғылымдарының докторы,
химия ғылымдарының кандидаты,
АКХжСЭТ кафедрасының қауымдастырылған профессоры

1. Тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігі

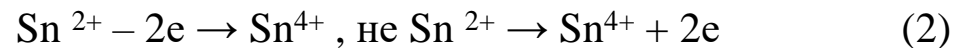
Әрекеттесетін заттардың біреуінен екіншісіне электрондардың ауысуы нәтижесінде тотығу дәрежелері өзгеріп жүретін реакцияларды тотығу – тотықсыздану, не редокс реакциялар дейді. Электрондарды қосып алатын бөлшектер тотықтырғыштар деп аталады, өздері тотықсызданады. Электрондарды беріп жіберетін бөлшектер тотықсыздандырғыштар деп аталады, өздері тотығады.

Тотығу – тотықсыздану реакцияларында тотықсыздандырғыштар берген электрондар мен тотықтырғыштар қосып алған электрондардың саны тең болу керек.

Тотығу – тотықсыздану реакциясын жартылай тотығу және жартылай тотықсыздану реакцияларына бөлуге болады. Мысалы:



Бұл реакцияның жартылай тотығу реакциясы



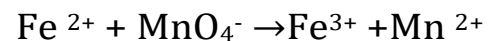
жартылай тотықсыздану реакциясы



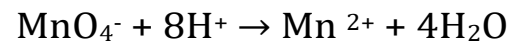
Жартылай реакцияға кіретін заттар тотығу – тотықсыздану жұбын түзеді ($\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). Бұл жұптың бір компоненті тотыққан түрі (Sn^{4+} , Fe^{3+}), екінші компоненті тотықсызданған түрі (Sn^{2+} , Fe^{2+}) болып табылады.

Тотығу және тотықсыздану реакциялары қатар жүреді, Sn^{2+} жоғалтқан электрондарды Fe^{3+} қосып алады.

Егер реакцияға құрамында оттегі бар күрделі бөлшектер қатысса атомдардың санын теңестіру үшін жартылай реакцияға сутегі иондары, гидроксил иондары не судың молекулалары кіруі мүмкін. Мысалы,



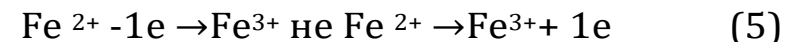
Тотықтырғыш MnO_4^- реакцияның нәтижесінде оның тотықсызданған түрі Mn^{2+} -ке айналады. $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Теңдіктің екі жағындағы атомдардың санын теңестіру үшін жартылай реакцияның оң жағына төрт су молекуласы жазылады, осыған байланысты теңдіктің сол жағына сегіз сутегі иондары жазылады:



Осы жүйенің тотығу – тотықсыздану жұбы MnO_4^- , $8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$. Зарядтардың санын теңестіру үшін тепе теңдіктің сол жағына бес электрон қосылады:



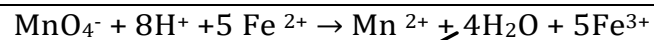
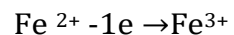
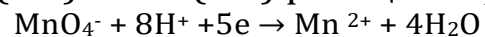
Екінші жартылай реакция



Қосып алатын электрондар мен берілетін электрондардың санын теңестіру үшін (5) реакция беске көбейтіледі:



(9.4) және (9.5) реакцияларын қорытып жазғанда:

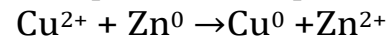


1

5



Тотығу – тотықсыздану жұбына бейтарап атомдар да кіруі мүмкін. Мысалы:



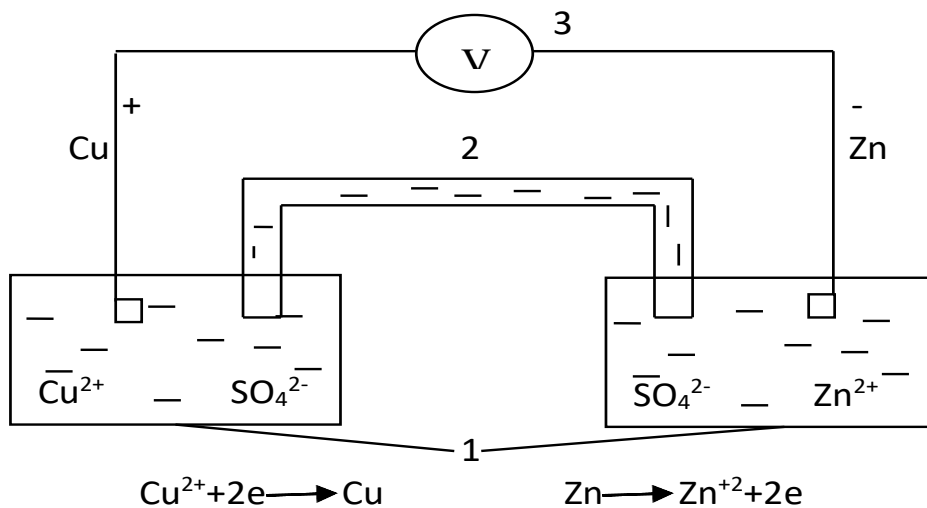
Жартылай реакциялар



Тотығу-тотықсыздану жұптары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$.

Тотығу-тотықсыздану жартылай реакцияларының бір ерекшелігі- электрондардын ауысуы және жалпы тотығу-тотықсыздану реакциялары тотықтырғыш пен тотықсыздандырғышты бір бірінен бөлгенде де жүреді, тек электрондар ауысатын өткізгіш және екі жүйенің арасында иондар ауысатын мүмкіншілік болу керек. Ол үшін екі ерітіндіні тұзды көпіршемен жалғастырады. Тұзды көпірше – электролитпен толтырылған иілген шыны түтікше.

1-суретте көрсетілген екі жартылай тотығу-тотықсыздану жұбынан тұратын жүйені гальваникалық элемент деп атайды. Гальваникалық элементте химиялық энергия электр энергиясына айналады. Бұл гальваникалық элементті сызба түрінде былай жазуға болады (+) $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} // \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ (-).



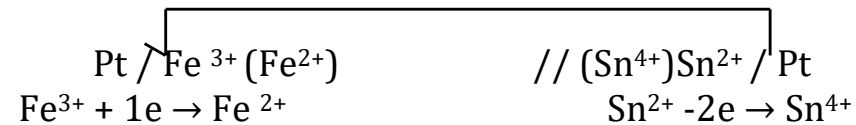
1 – сурет. Гальваникалық элемент.

1-жартылай элемент.

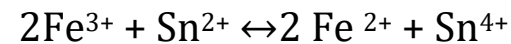
2-тұзды көпірше.

3-вольтметр.

Сызбада екі жартылай элемент бір бірімен екі тік сызықпен бөлінген, жартылай элементтің тотыққан және тотықсызданған түрі бір тік сызықпен бөлінген. Вольтметр гальваникалық элементтің электр қозғағыш күшін (ЭҚК) көрсетеді. $ЭҚК=(E_1-E_2)$, E_1 - тотықтырғыш потенциалы, E_2 - тотықсыздандырғыштың потенциалы. 9.1-суретте келтірілген гальваникалық элементте электрод ролін тотығу-тотықсыздану жұбының (Cu^{2+}/Cu^0 , Zn^{2+}/Zn^0) біреуі атқарады: Cu және Zn . Егер электрод ретінде инертті металл платина пластинасын алса, электрондар ауысуы осы металдың бетінде жүреді:



Sn^{2+} иондарының тотығуы нәтижесінде бөлінген электрондар платина пластинкасының бетінен өткізгіш арқылы екінші платина электродына ауысады да, оның беткі қабатында Fe^{3+} иондары тотықсызданады. Бағытталған тотығу-тотықсыздану реакциясы, яғни электрондардың ауысуы тепе-теңдік орнағанша жүреді:



Жалпы реакцияның теңдігі және тепе-теңдік жағдайы процестің қай жолмен жүргеніне байланысты емес.

Әр қосылыстың тотығу не тотықсыздану қабілеттігі бірдей емес. Олардың тотығу, тотықсыздану қабілеттігін көрсететін шама – вольтпен өлшенетін тотығу-тотықсыздану потенциалы (электродты потенциал). Жеке жартылай реакцияның потенциалын анықтайтын әдіс жоқ, себебі бар өлшеуіш құрылғылар тек потенциалдар айырымын анықтайды. Сондықтан екі электродтың, яғни екі жартылай реакциялардың потенциалдар айырымы өлшенеді. Ол үшін жеке жартылай реакцияның не жартылай элементтің потенциалын екінші стандартты электродпен салыстырып анықтайды. Сөйтіп әртүрлі тотығу-тотықсыздану жүйелерінің тотығу, тотықсыздану қабілеттілігінің салыстырмалы сипаттамасы алынады.

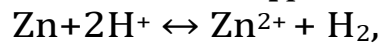
Негізгі салыстырмалы электрод ретінде стандартты сутек электродын пайдаланады. Бұл газ түріндегі сутегін жақсы адсорбциялайтын, ұсақ дисперстенген платинамен қапталған платина пластинкасы. 1 атм қысымда газ түріндегі сутегімен қаныққан электрод сутегі иондарының белсенділігі (активтігі) бірге тең ерітіндіге батырылады. Сутегі стандартты электродының потенциалы 0,000 В деп алынады. Платина электрохимиялық реакцияға қатыспайды, тек электрондарды тасымалдауға қатысады. Сутегі электродының жартылай реакциясы $\text{H}_2(\text{газ}) \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$, тотығу-тотықсыздану жұбы $2\text{H}^+ / \text{H}_2$. Екінші жартылай электродтың табиғатына байланысты сутегі электроды не катод, не анод рөлін атқарады. Анод болса, электродта жүретін реакция $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$, катод болса $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$, яғни $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ қайтымды реакция.

Мысалы:

(-) Zn / ZnSO₄ (1M) // H₂SO₄ (1M), H₂(газ) / Pt (+)

анод катод

Өз бетімен жүретін реакция



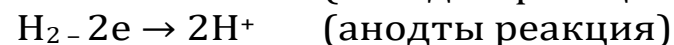
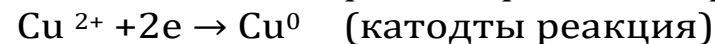
мырыш анод рөлін атқарады, яғни гальваникалық элементтің теріс полюсі Zn – $2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ (анодты реакция). Электрондар сыртқы өткізгішпен мырыштан гальваникалық элементтің оң полюсіне (стандартты сутек электродына) бағытталады: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ (катодты реакция). Сондықтан мырыш электродының потенциалының таңбасы (ЭҚК= $E(2\text{H}^+/\text{H}_2) - E(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = (0,00 - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}})$ теріс $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76$ В.

(-) Pt/H₂ (газ) , H₂SO₄ (1M) // CuSO₄ (1M) / Cu (+)

анод

катод

Келтірілген гальваникалық элементтегі жартылай реакциялар



Мыс электродының потенциалы оң мән, себебі ол гальваникалық элементтің катоды. Электрондар сыртқы өткізгішпен сутегінту мысқа бағытталған (ЭҚК= $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) - E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) - 0,00$); $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = +0,34$ В.

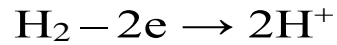
Өз бетімен жүретін реакция
 $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{Cu}^0$

(-) Pt / H₂ (газ) H₂SO₄ (1M) // FeCl₃, FeCl₂ (C (Fe³⁺) = C (Fe²⁺) / Pt (+)

анод

катод

Жартылай реакциялар



$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77\text{В}$. Өз бетімен жүретін реакция:



Тотығу-тотықсыздану жұбының потенциалы тек осы жұпқа кіретін тотықтырғыштың және тотықсыздандырғыштың табиғатына ғана тәуелді емес, олардың концентрациясына да тәуелді. Тепе-теңдік потенциалдарының заттардың табиғатына (E° арқылы есепке алынады), олардың концентрациясына және температураға тәуелділігі Нернст теңдігімен өрнектеледі:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (9.6)$$

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

E° – стандартты тотығу – тотықсыздану потенциалы, В.

R – эмбебап 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.

Тотығу-тотықсыздану реакциясына қатысатын бар компоненттердің активтігі бірге тең болғандағы жартылай реакцияның тотығу-тотықсыздану потенциялы стандартты потенциал деп аталады:

$$\ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = 0, \quad E = E^0 \quad (9.7)$$

Кейбір тотығу-тотықсыздану жүйелерінің стандартты потенциалдары 9.1-кестесінде келтірілген. Тұрақты F пен R-дін сандық мәндерін қойып, натуралды логарифмді ондық логарифмге ауыстырса ($\ln=2,3 \lg$), онда 25 °C-та (9.6) теңдігі былай жазылады:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (9.8)$$

Егер тотықтырғыш – тотықсыздандырғыш жұбының біреуі қатты не газ түрінде жүрсе, Нернст теңдігіне тек сұйық фазада (ерітіндіде) жүрген түрінің активтігі кіреді. Мысалы Zn^{2+}/Zn^0 , $2H^+/H_2$ жұптары үшін:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Zn^{2+}}; \quad E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{H^+}^2;$$

Сұйытылған ерітінділерде активтікті тепе-теңдік концентрациясымен ауыстыруға болады:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}.$$

Кейбір тотығу – тотықсыздану жүйелерінің стандартты потенциалдары

Тотығу – тотықсыздану жұбы	Жартылай реакция	E° , В.
Na ⁺ /Na	Na – e ⁻ = Na ⁺	-2,71
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2 e ⁻ = Mg	-2,37
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1,66
Тотығу – тотықсыздану жұбы	Жартылай реакция	E° , В.
Cr ²⁺ / Cr	Cr ²⁺ + 2 e ⁻ = Cr	-0,86
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ = Zn	-0,76
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ = Fe	-0,44
Cr ³⁺ /Cr ²⁺ ; Pt	Cr ³⁺ + e ⁻ = Cr ²⁺	-0,41
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ = Cd	-0,40
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻ = Ni	-0,25
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ = Pb	-0,12
2H ⁺ /H ₂ ; Pt	2H ⁺ + 2 e ⁻ = H ₂	-0,00
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺ ; Pt	Sn ⁴⁺ + 2 e ⁻ = Sn ²⁺	+0,15
Cu ²⁺ /Cu ⁺ ; Pt	Cu ²⁺ + e ⁻ = Cu ⁺	+0,15
S ₄ O ₆ ²⁻ /2S ₂ O ₃ ²⁻ ; Pt	S ₄ O ₆ ²⁻ + 2 e ⁻ = 2S ₂ O ₃ ²⁻	+0,15
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ = Cu	+0,34
Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ ; Pt	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻ = Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0,36
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	+0,52
I ₂ /2I ⁻ ; Pt	I ₂ + 2 e ⁻ = 2I ⁻	+0,53
AsO ₄ ³⁻ /AsO ₃ ³⁻ ; Pt	AsO ₄ ³⁻ + 2H ⁺ + 2 e ⁻ = AsO ₃ ³⁻ + H ₂ O	+0,58
Fe ³⁺ /Fe ²⁺ ; Pt	Fe ³⁺ + e ⁻ = Fe ²⁺	+0,77
Hg ²⁺ /2Hg	Hg ²⁺ + 2 e ⁻ = 2Hg	+0,789
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0,799
NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻ ; Pt	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + NO ₂ ⁻ + H ₂ O	+0,835
2Hg ²⁺ /Hg ₂ ²⁺ ; Pt	2Hg ²⁺ + 2 e ⁻ = Hg ₂ ²⁺	+0,92
Br ₂ /2Br ⁻ ; Pt	Br ₂ + 2 e ⁻ = 2Br ⁻	+1,06
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /2Cr ³⁺ ; Pt	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6 e ⁻ = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,33
Cl ₂ /2Cl ⁻ ; Pt	Cl ₂ + 2 e ⁻ = 2Cl ⁻	+1,36
BrO ₃ ⁻ /Br ⁻ ; Pt	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6 e ⁻ = Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,42
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺ ; Pt	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5 e ⁻ = Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,51
Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ ; Pt	Ce ⁴⁺ + e ⁻ = Ce ³⁺	+1,61
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂ ; Pt	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3 e ⁻ = MnO ₂ + 2H ₂ O	+1,69
H ₂ O ₂ /H ₂ O; Pt	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2 e ⁻ = 2H ₂ O	+1,77

2. Тотығу-тотықсыздану реакцияларының бағытын анықтау

Тотығу-тотықсыздану реакцияларының бағытын стандартты тотығу-тотықсыздану потенциалдарын салыстырып анықтайды. Реакцияның қаншалықты толық жүргенін білу үшін тотығу-тотықсыздану реакциясының тепе-теңдік константасын табу қажет. Мысалы, $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ реакциясының тепе теңдік константасы:

$$K_T = \frac{a_{\text{Sn}^{4+}} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{Sn}^{2+}} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}^2}$$

Жүйеде тепе – теңдік орнағанда реакцияға қатысатын тотығу-тотықсыздану жұптарының потенциалдары теңеседі:

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

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

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

Еске алатын бір жағдай, жартылай реакцияның теңдігінде жалпы реакцияға қатысатын заттардың моль мөлшерін жазу керек:

$\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} / \cdot 2$, $2\text{Fe}^{3+} + 2e \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$, онда:

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

осыдан:

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

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = \frac{0,059}{2} \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{2+}}} \right) = \frac{0,059}{2} \lg K_T$$

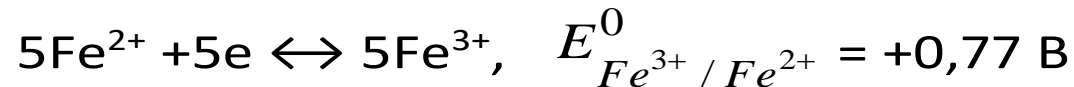
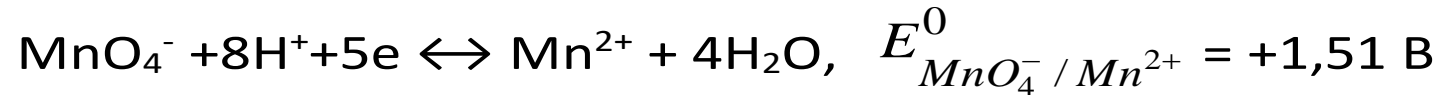
$$\lg K_T = \frac{2(E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}})}{0,059} = \frac{2(0,77 - 0,15)}{0,059} = 21; \quad K_T = 10^{21}$$

Тағы бір мысал:

$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ реакцияның тепе-теңдік константасының мәнін табу:

$$K_T = \frac{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{H}^+}^8}$$

Жартылай реакциялар мен оларға сәйкес стандартты потенциалдар:



$$\begin{aligned} E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = \\ = E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = \\
& = \frac{0,059}{5} \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^5 \cdot a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8} \right) = \frac{0,059}{5} \lg K_T \\
& K_T = 10^{\frac{5(E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0)}{0,059}} = 10^{\frac{5(1,51 - 0,77)}{0,059}} = 10^{62}
\end{aligned}$$

Аяғына дейін жүретін реакцияның тепе-теңдік константасы 10^8 тең, не одан көп болу керек, яғни:

$$10^{\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \geq 10^8$$

Бұл шарт $n=1$ үшін $(E_1^0 - E_2^0) \approx 0,4\text{В}$, $n=2$ үшін $(E_1^0 - E_2^0) \approx 0,2\text{В}$ болғанда сақталады.

Сонымен, тотығу-тотықсыздану реакцияларының бағыты және олардың аяғына дейін жүру-жүрмеуі реакцияға қатысатын жүйелердің тотығу-тотықсыздану потенциалдарының айырымымен анықталады. Потенциалдардың айырымы неғұрлым көп болса, соғұрлым реакция аяғына дейін толық жүреді.

3. Тотығу – тотықсыздану потенциалына әртүрлі факторлардың әсері

3.1. Ерітіндінің иондық күшінің әсері

Ерітіндінің иондық күшінің өзгеруі иондардың активтік коэффициенттерін өзгертеді. Әдетте заттың тотыққан түрінің заряды тотықсызданған түрінің зарядынан басқаша болатындықтан олардың активтік коэффициенттері әртүрлі дәрежеде өзгереді. Ерітіндінің иондық күшінің әсерін реалды стандартты потенциалды пайдаланып ескеру ыңғайлы. Мысалы,

$$\begin{aligned} E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} &= E^0 + 0,0591g \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = E^0 + 0,0591g \frac{f_{Fe^{3+}} \cdot [Fe^{3+}]}{f_{Fe^{2+}} \cdot [Fe^{2+}]} = \\ &= E^0 + 0,0591g \frac{f_{Fe^{3+}}}{f_{Fe^{2+}}} + 0,0591g \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^{01} + 0,0591g \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \end{aligned}$$

E^{01} – реалды жағдайдағы активтік коэффициенттерді еске алатын стандартты потенциал:

$$E^{01} = E^0 + 0,0591g \frac{f_{Fe^{3+}}}{f_{Fe^{2+}}}; \text{ Жалпы түрде: } E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{ox}^n}{f_{red}^n} .$$

Ерітіндінің иондық күші (J) тұрақты болғанда E^{01} мәні де тұрақты болады.

3.2. Ерітінді рН-ның әсері

Көптеген судағы ерітіндіде жүретін тотығу-тотықсыздану реакцияларына сутегі (гидроксоний) иондары қатысады. Бұл жүйелердің потенциалы ерітіндінің рН-на тәуелді. Мысалы:
 $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = \\ &= E^0 + \frac{0,059}{5} \lg a_{\text{H}^+}^8 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} = \\ &= E^0 - \frac{0,059}{5} 8 \cdot \text{pH} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}}; \end{aligned}$$

Мына екі жүйенің стандартты потенциалын салыстырғанда өзара реакция жүрмеу керек:

$$E^0(\text{AsO}_4^{3-}, 2\text{H}^+ / \text{AsO}_3^{3-}) = 0,58\text{В}; \quad E^0_{\text{J}_2/2\text{J}^-} = 0,53\text{В}$$

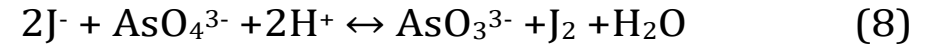
Бірақ бірінші жүйенің $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ потенциалы ерітіндінің рН-на тәуелді болғандықтан

$$E_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}} = E^0 - 0,059 \text{pH} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{AsO}_4^{3-}}}{a_{\text{AsO}_3^{3-}}}$$

екі молярлы тұз қышқылы (рН=-0,3) ортасында:

$$E^{01} = 0,58 - 0,059(-0,3) = 0,76\text{В}, \quad E_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}}^{01} > E^0_{\text{J}_2/2\text{J}^-} .$$

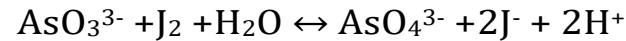
Сондықтан мынадай реакция жүреді:



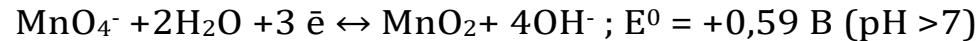
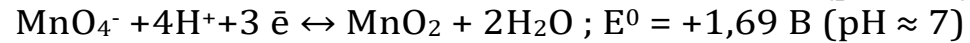
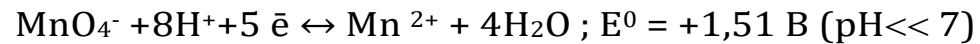
Ал бикарбонатты ортада (рН=9):

$$\pm E_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}}^{01} = 0,58 - 0,059 \cdot 9 = 0,05\text{В}, \quad E_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}}^{01} = 0,58 - 0,059 \cdot 9 = 0,05\text{В},$$

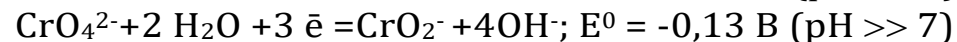
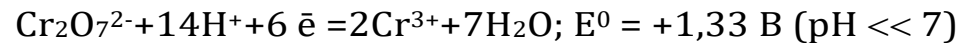
керісінше $E_{\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}}^{01} < E_{\text{J}_2 / 2\text{J}^-}^0$, яғни бос күйіндегі иод тотықтырғыш, қасиет көрсетіп, (9.8) реакция кері бағытта жүреді:



Ерітіндінің рН ның өзгеруі жүйенің потенциалын өзгертіп қана қоймай, реакцияның нәтижесінде басқа заттар түзілуіне себеп болады. Мысалы, күшті қышқыл ортада MnO_4^- иондары Mn^{2+} иондарына дейін тотықсызданады, бейтарап не әлсіз сілтілік ортада тотықсыздану нәтижесінде MnO_2 пайда болады, сілтілік ортада MnO_4^{2-} иондары түзіледі:



не



Сонымен реакцияның ортасы тотығу-тотықсыздану реакциясының жүруіне өте үлкен әсер етеді. Ерітіндінің рН-ын қадағалап реакцияның жылдамдығын және бағытын да өзгертуге болады.

2 Комплексті қосылыс түзілуінің әсері

Тотығу-тотықсыздану потенциалына тотығу – тотықсыздану жұбына кіретін бір, не екі компоненттің бәсекелес комплекстүзу реакциясына қатысуы өте үлкен әсер етеді. Себебі жүйедегі комплекс түзетін компоненттің активтігі азаяды.

Мысалы, аммиакті ортада Ag^+/Ag жұбын қарастырайық. Жартылай тотығу – тотықсыздану реакциясы $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$, электродты потенциалдың теңдігі:

$$E = E^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0 + 0,059 \lg f_{\text{Ag}^+} + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$$

Күміс иондарының аммиакті ортада комплекс түзетінін еске алсақ:



$$\begin{aligned} C_{\text{Ag}^+} &= [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \\ &= [\text{Ag}^+] + \beta_1 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3] + \beta_{1,2} \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 \end{aligned}$$

$$C_{\text{Ag}^+} / [\text{Ag}^+] = 1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta \cdot \beta_{1,2} \cdot [\text{NH}_3]^2 = 1/\alpha_{\text{Ag}^+}$$

$$[\text{Ag}^+] = \alpha_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Ag}^+}; \quad E = E^0 + 0,059 \lg f_{\text{Ag}^+} + 0,059 \lg \alpha_{\text{Ag}^+} + 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+}$$

Ерітіндінің иондық күші және лигандтың (NH_3) концентрациясы тұрақты болғанда реалды (шартты) стандартты потенциал:

$$E^{01} = E^0 + 0,059 \lg f_{\text{Ag}^+} + 0,059 \lg \alpha_{\text{Ag}^+}, \text{ осыдан } E = E^{01} + 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+};$$

потенциалдың мәні жалпы күміс иондарының концентрациясына тәуелді.

Ерітіндінің иондық күші және аммиактың концентрациясы 0,1М сәйкес болғандағы E^{01}_{Ag} мәнін табайық:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ag}^+} &= \frac{1}{1 + \beta_1 \cdot [\text{NH}_3] + \beta_{1,2} \cdot [\text{NH}_3]^2} = \\ &= \frac{1}{1 + 10^{3,32} \cdot 10^{-1} + 10^{7,24} \cdot 10^{-2}} = 10^{-5,24} \end{aligned}$$

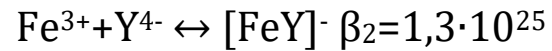
$$E^{01} = 0,80 + 0,059 \lg 0,76 + 0,059 \lg 10^{-5,24} = 0,80 - 0,007 - 0,309 = 0,484 \text{ В}$$

Комплекс түзілу реакциясы жүргенде потенциалға ерітіндінің иондық күшінің әсері шамалы, сондықтан оны еске алмаса да болады.

Fe^{3+}/Fe^{2+} жұбының ЭДТА-ның артық мөлшері жүргендегі реалды (шартты) потенциалын анықтайық:



$$\alpha_{Fe^{2+}} = \frac{1}{1 + 2 \cdot 10^{14} \cdot [Y^{4-}]} = \frac{1}{2 \cdot 10^{14} \cdot [Y^{4-}]}; \quad [Fe^{2+}] = C_{Fe^{2+}} \cdot \alpha_{Fe^{2+}};$$



$$\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{1}{1 + 1,3 \cdot 10^{25} \cdot [Y^{4-}]} = \frac{1}{1,3 \cdot 10^{25} \cdot [Y^{4-}]}; \quad [Fe^{3+}] = C_{Fe^{3+}} \cdot \alpha_{Fe^{3+}};$$

$$A^{01} = A^{0}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg \frac{\alpha_{Fe^{3+}}}{\alpha_{Fe^{2+}}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{2 \cdot 10^{14} \cdot [Y^{4-}]}{1,3 \cdot 10^{25} \cdot [Y^{4-}]} =$$

$$= 0,77 + 0,059 \lg 1,4 \cdot 10^{-11} = 0,77 - 0,059 \cdot 10,81 = 0,77 - 0,63 = 0,14B$$

Жалпы түре $M^{n+} + ne \leftrightarrow M$ жүйесінің L лигандымен комплекстүзу реакциясын еске алғанда $ML, ML_2, ML_3 \dots ML_n$

$$C_M = [M^{n+}] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n];$$

$$[M^{n+}] / C_M = \alpha_M, \text{ осыдан } [M^{n+}] = C_M \cdot \alpha_M$$

$$A = A^0 + \frac{0,059}{n} \lg [M^{n+}] = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_M + \frac{0,059}{n} \lg \alpha_M$$

$$A^0 + \frac{0,059}{n} \lg \alpha_M = E^{01}$$

3.4. Тұнба тұзу реакциясының әсері

Тотығу – тотықсыздану жұбының бір компонентімен бәсекелес тұнба тұзу реакциясы сол компоненттің активтігін азайтып, тотығу тотықсыздану потенциалын өзгертеді. Бәсекелес реакцияның әсерін алынған тұнбаның ерігіштік көбейтіндісін пайдаланып ескеруге болады. Мысал ретінде Ag^+/Ag жұбы потенциалының осы жүйеге хлорид иондарын қосқандағы өзгеруін қарастырайық:

$$E = E^0 + 0,059 \lg \alpha_{\text{Ag}^+} \quad (9)$$

Хлорид иондарын қосқанда AgCl тұнбасы пайда болады:

$$E_{\text{K}_{\text{AgCl}}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

Ерігіштік көбейтіндісінің мәнінен $a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{K}_{\text{AgCl}}} / a_{\text{Cl}^-}$ (10)

(10) теңдіктің мәнін (9) теңдікке қойсақ:

$$A = A^0 + 0,059 \lg \frac{A\hat{E}}{\alpha_{\text{Cl}^-}} = E^0 + 0,059 \lg EK - 0,059 \lg \alpha_{\text{Cl}^-} \quad E = E^0 + 0,059 \lg \frac{EK}{\alpha_{\text{Cl}^-}} = E^0 + 0,059 \lg EK - 0,059 \lg \alpha_{\text{Cl}^-}$$

яғни потенциал мәні хлорид иондарының концентрациясына тәуелді теңдік алынады:

$$\begin{aligned} E &= 0,80 + 0,059 \lg 1,78 \cdot 10^{-10} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} = \\ &= 0,80 - 0,57 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} = 0,23 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

0,23 В ($\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$) жартылай реакциясына сәйкес, сондықтан бұл электрод хлор-күмісті электрод деп аталады: $\text{Ag} , \text{AgCl}/\text{Cl}^-$; $a_{\text{Cl}^-} = 1$ моль/л болғанда $E^0 = 0,23$ В. Калий хлоридінің қаныққан ерітіндісінде $E^0_{\text{Ag} , \text{AgCl}/\text{Cl}^-} = 0,199$ В. Хлор – күмісті электродтың потенциалы хлорид – ионының концентрациясы өзгермесе белгілі температурада тұрақты мән, сондықтан мұндай электрод әртүрлі жүйелердің потенциалын өлшеуде салыстырмалы электрод ретінде пайдаланылады.

1. Тотығу-тотықсыздану әдісінің сипаттамасы

Титрлеудің тотығу-тотықсыздану титрлеу әдістері тотығу-тотықсыздану реакцияларын пайдалануға негізделген. Тотығу-тотықсыздану әдісінде стандартты титрленген ерітінділер ретінде әртүрлі тотықтырғыштардың және тотықсыздандырғыштардың ерітінділері қолданылады. Белгілі он мыңдаған тотығу-тотықсыздану реакцияларының ішінде титримериялық әдісте тек жылдам, аяғына шейін, қосымша реакцияға қатыспай, белгілі стехиометриялық жолмен жүретін және құрамы белгілі қосылыстар түзетін реакциялар ғана пайдаланылады. Реакцияның толық жүрген-жүрмегенін тепе-теңдік константасының (K_T) мәнімен анықтауға болады. Сандық анализде пайдаланылатын реакциялар үшін $K_T \geq 10^8$ болу керек. Тотығу-тотықсыздану реакцияларының бағытын және олардың толық жүргенін анықтайтын мән K_T реакцияға қатысатын жүйелердің стационарлы тотығу-тотықсыздану потенциалдарының айырымына байланысты:

$$\lg K_T = (n \cdot (E_1 - E_2) / 0,058$$

Сондықтан реакцияны аяғына дейін жүргізу үшін потенциалдар айырымын арттыру керек. Ол үшін көп жағдайда тотығу-тотықсыздану потенциалдарына әсер ететін факторларды пайдалану қажет

Қазіргі уақытта 50-ден артық тотығу-тотықсыздану титрлеу әдістері белгілі. Көбінесе әдіс пайдаланылатын тотықтырғыштың атымен аталады. Мысалы, перманганатометрия – титрант KMnO_4 ерітіндісі, дихроматометрия – титрант $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ерітіндісі, иодометрия – титрант I_2 мен $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ертінділері, броматометрия – титрант KBrO_3 ерітіндісі, цериметрия – титрант $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ерітіндісі т.б.

Тотығу-тотықсыздану титрлеуін тікелей, кері, орынбасу тәсілдерімен жүргізуге болады.

2. Тотығу-тотықсыздану индикаторлары

Тотығу-тотықсыздану әдісінде екі түрлі индикаторлар белгілі 1) спецификалық (арнайы) индикаторлар – титрлеуге қатысатын бір компонентпен химиялық реакцияға қатысатын зат және 2) жүйенің тотығу-тотықсыздану потенциалының өзгеруіне сезімтал тотығу-тотықсыздану индикаторлары.

Ең белгілі спецификалық индикатор крахмал болып есептелінеді. Крахмал үшиодид (I_3^-) ионымен қою-көк түсті комплекс түзеді. Осы комплекстің пайда болуы реакцияның нәтижесінде иодтың бөлінуі, не жұмсалыуына негізделген титрлеудің соңғы нүктесін анықтауға мүмкіншілік береді. Тағы да бір спецификалық индикатор – ол калий роданиді. Роданидтің қатысында темір(III) ионын титан(III) сульфаты ерітіндісімен титрлеуге болады. Титрлеудің соңғы нүктесі темір(III)-роданид комплексінің қызыл бояуының жойылуына сәйкес келеді.

Титрант ретінде $KMnO_4$ ерітіндісін пайдаланғанда индикатор ролін титранттың өзі атқарады. Титрлеудің аяғына жеткенде $KMnO_4$ -тің құйылған артық мөлшері ерітіндіні қызғылт түске бояйды.

Тотығу-тотықсыздану индикаторлары-жүйеде белгілі тотығу-тотықсыздану потенциалы пайда болғанда тотығып, не тотықсызданып түсін шұғыл өзгертетін заттар.

Индикатордың жартылай реакциясын былай жазуға болады:

$$Ind_{ox} + ne = Ind_{red}$$

егер индикаторлық реакция қайтымды болса:

$$E = E^0 + (0.059/n) \cdot \lg \left(\frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]} \right)$$

Индикатордың бір түрінің бояуының екінші түрінің бояуына өзгеруі оның екі түрінің концентрацияларының бір-біріне қатынасы ($\frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}$) 1/10, не 10/1 тең болғанда көрінеді. Бұл мәндерді Нернст теңдеуіне қойып индикатордың түсін толық өзгерту жағдайын, яғни түсін өзгерту аралығын табуға болады:

$$E = E^0 + (0.059/n) \cdot \lg 10^{-1} = E^0 - 0.059/n \quad (Ind_{red} \text{ бояуы})$$

$$E = E^0 + (0.059/n) \cdot \lg 10 = E^0 + 0.059/n \quad (Ind_{ox} \text{ бояуы})$$

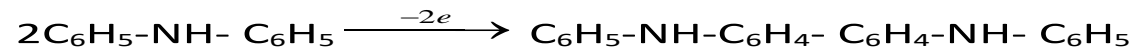
1 – кесте. Кейбір жиі пайдаланылатын тотығу-тотықсыздану индикаторлары

Индикатор	Бояуы		Стандартты потенциал E^0 , В	Жағдайы
	Тотыққан түрі	Тотықсызданған түрі		
Темірдің 5-нитро-1,10-фенантролинаты	Көк	қызыл	+1,25	1 М H_2SO_4
2,3-дифенил-амино-карбон қышқылы	күлгін	түссіз	+1,12	7-10 М H_2SO_4

Кестенің жалғасы

Фенилантронил қышқылы	қызыл	түссіз	+1,08	1 М H_2SO_4
Дифениламин	Көк	түссіз	+0,76	1 М H_2SO_4
Метиленді көк	Көк	түссіз	+0,53	1 М қышқыл

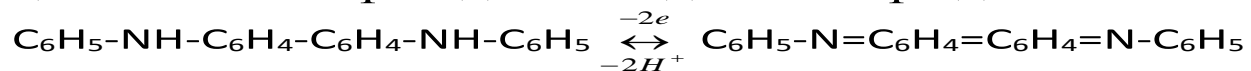
Тотығу-тотықсыздану индикаторлары ішінде өзінің түсін потенциал өзгергенде қайтымды өзгертетін индикаторлар және қайтымсыз тотығатын, не тотықсызданатын индикаторлар да бар. Жиі пайдаланылатын қайтымды индикаторлардың бірі – дифениламин (ДФА). Дифениламин алғашқыда тотықтырғыштардың әсерінен қайтымсыз түссіз дифенилбензидинге дейін тотығады:



дифениламин (түссіз)

дифенилбензидин (түссіз)

Содан кейін қайтымды тотығу-тотықсыздану реакциясына қатысып көк түсті дихинондиамин түзеді:



3. Титрлеу қисығы

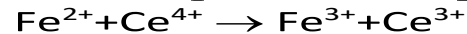
Тотығу-тотықсыздану титрлеу қисығын (E-V) координатында құрады, себебі тотығу-тотықсыздану жүйесінің потенциалы Нернст теңдігі бойынша концентрациялардың қатысының логарифміне тәуелді. Титрлеу қисығын (E-V) координатында құру қисықтың эквивалентті бөліміне сәйкес потенциал аралығын табуға мүмкіндік береді, осыған сәйкес қажетті индикаторды таңдап алу жеңілденеді.

Титрлегенде титрант пен анықтайтын заттың тотығу-тотықсыздану жұбына сәйкес потенциалдары өзгереді:

$$E = E^0 + (0.058/n) \cdot \lg([Ox]/[Red])$$

Мысалы, 25,00 мл 0,100M FeSO₄ ерітіндісін 0.100M Ce(SO₄)₂ ертіндісімен титрлеуін қарастырайық. Тотығу-тотықсыздану титрлеуінде титрлеу қисығының алғашқы нүктесін есептемейді, оның себебі ерітіндіде анықтайтын заттың бірақ түрі жүреді (Fe²⁺), ал екінші түрінің концентрациясы өте аз және белгісіз. Сондықтан потенциалды титрантты құйғаннан кейін ғана есептей бастайды.

Титрлегенде жүретін реакция:



Эквивалентті нүктеге дейін жүйенің потенциалы титрлейтін зат жұбының (Fe³⁺/Fe²⁺) потенциалымен анықталады:

$$E = E^0 + (0.058/n) \cdot \lg([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$$

Ерітіндіге титранттың 1,00 мл құйсақ нәтижесінде (эквивалентінің молярлы концентрациялары тең болғандықтан) сонша мл Fe³⁺ пайда болады:

$$[Fe^{3+}] = V_{Ce^{4+}} \cdot C_{Ce^{4+}} = 1,00 \text{ мл} \cdot 0,100M;$$

$$[Fe^{2+}] = C_{Fe^{2+}} \cdot V_{Fe^{2+}} - C_{Ce^{4+}} \cdot V_{Ce^{4+}} = 25,00 \cdot 0,100 - 1,00 \cdot 0,100 = \\ = 24,00 \cdot 0,100; [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = 1,0/24,0;$$

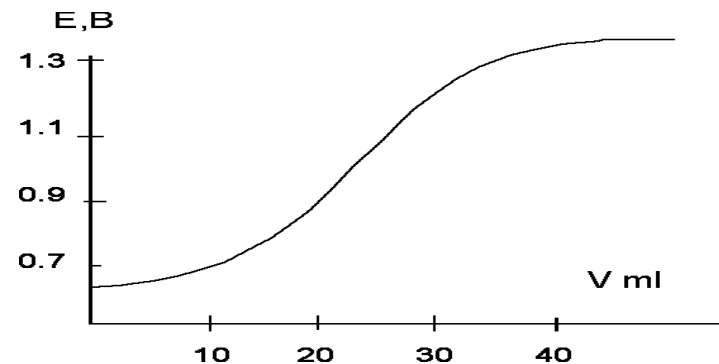
$$E = 0,77 + 0,058 \cdot \lg(1,0/24,0) = 0,69 \text{ В.}$$

Титрлеу нәтижесі 2 кестеде келтірілген.

2. – кесте. 25,00 мл 0,100М FeSO₄ ерітіндісін 0.100М Ce(SO₄)₂ ерітіндісімен титрлеу нәтижелері. $E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}=0,77$ В; $E^0_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})}=1,44$ В.

Титранттың көлемі, V мл	$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$	$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$	E, В
1,00	$4 \cdot 10^{-2}$	---	0,69
20,00	4,00	---	0,80
24,00	$2,4 \cdot 10$	---	0,85
24,90	$2,49 \cdot 10^2$	---	0,91
24,99	$2,50 \cdot 10^3$	---	0,97
25,00	---	---	1,10
25,01	---	$4,0 \cdot 10^{-4}$	1,24
25,10	---	$4,0 \cdot 10^{-3}$	1,30
26,00	---	$3,84 \cdot 10^{-2}$	1,36
30,00	---	$1066 \cdot 10^1$	1,41

10.1-суретте келтірілген титрлеу қисығы индикаторды дұрыс таңдап алуға мүмкіндік береді. 10.2 кесте мен 10.1 суреттен қисықтың эквивалентті бөлімі 0,97В ÷ 1,24В аралығында жатыр, сондықтан индикатор ретінде фенилантронил ($E_T^0 = 1,08$ В) және 2,3-дифениламин-карбон ($E_T^0 = +1,12$ В) қышқылдарын алуға болады, ал дифениламин ($E_T^0 = +0,76$ В) титрлеуге жарамайды.



5. Әдістің практикада қолданылуы

1. Перманганатометрия
2. Бихроматометрия
3. Иодометрия



СҰРАҚТАР ???